Darstellung und Reaktionen von neuen Metallkomplexen mit schwefelhaltigen Liganden

Reinhard Grenz

Diss
München
1984

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544313_0018

Darstellung und Reaktionen von neuen Metallkomplexen mit schwefelhaltigen Liganden

Dissertation

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Reinhard Grenz

aus

Dachau

1984

1. Berichterstatter : Prof. Dr. Wolfgang Beck

2. Berichterstatter : Prof. Dr. Heinrich Nöth

Tag der mündlichen Prüfung : 23. Oktober 1984

DISSERTATIONS - UND FOTODRUCK FRANK GmbH
8000 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2809090

"In der Wissenschaft gleichen wir alle nur den Kindern, die am Rande des Wissens hie und da einen Kiesel aufheben, während sich der weite Ozean des Unbekannten vor unseren Augen erstreckt."

(Isaac Newton)

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1980 bis Mai 1984 am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck

durchgeführt. Meinem verehrten Lehrer danke ich herzlich für sein wissenschaftliches und persönliches Interesse, seine wertvollen Anregungen, seine Unterstützung sowie für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
Vorwort		1
Allgemeiner Teil		
1.	Metallkomplexe mit dem Tetrathioquadratat-Dianion	3
1.1.	Einleitung und Literaturübersicht	3
1.2.	Chelatkomplexe des Tetrathioquadratat-Dianions	10
1.2.1.	Neutrale zweikernige Chelatkomplexe	10
1.2.2.	Anionische Chelatkomplexe	13
1.2.3.	Kationische Chelatkomplexe	15
1.2.4.	Umsetzung von Tetrathioquadratat mit $Ni(dppe)Cl_2$	16
1.2.5.	Oligomere, anionische Metall-Tetrathio-quadratat-Chelatkomplexe	17
1.2.6.	Umsetzung des Nickeloligomeren 8a mit Pyridin	20
1.2.7.	Polymere Verbindungen vom Typ $(MC_4S_4)_x$	25
1.2.8.	IR-Spektren der Verbindungen 1 - 14	28
1.2.9.	Untersuchungen zum chemischen Verhalten von 8a und 8b	35
1.3.	Tetrathioquadratatkomplexe ohne Chelat-struktur	36
1.3.1.	Carbonylhaltige Verbindungen	37

Seite

1.3.2. Spektroskopische Daten der carbonylhaltigen Tetrathioquadratat-Komplexe 15 - 20 41

1.3.3. Umsetzung von Dikaliumtetrathioquadratat mit Ph_3GeBr 44

1.3.4. Umsetzung von Dikaliumtetrathioquadratat mit Cobaloximen 45

1.3.5. Spektroskopische Eigenschaften der Komplexe 21 - 23 45

1.4. Ein Addukt von Triphenylphosphinoxid mit Diacetyldioxim und Wasser 47

2. Photokatalytische Wasserzersetzung mit schwefelhaltigen Katalysatoren 52

2.1. Einleitung 52

2.2. Tetrathioquadratathaltige Verbindungen als Katalysatoren 53

2.3. Polysulfid als Photokatalysator 55

2.4. Untersuchung verschiedener Reduktionsmittel bei der photokatalytischen Wasserzersetzung 56

2.5. Versuche zur Steigerung der Wasserstoffausbeute durch Zusatz von "Photosensitizern" bzw. von TiO_2 57

2.6. Zeitlicher Verlauf der Wasserstoffentwicklung 59

2.7. Resultate und Ausblick 60

3. Zur Chemie des Roten Roussinschen Salzes 64

3.1. Einleitung 64

Seite

3.2. Darstellung und Reaktionen von $(Ph_4As)_2[(ON)_2FeS_2Fe(NO)_2]$ (25) 65

3.2.1. Umsetzung von 25 mit Elektrophilen 66

3.2.2. Spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen 26 und 27 67

3.2.3. Umsetzung von 25 mit gasförmigem Chlorwasserstoff 68

3.3. Umsetzung von $Fe_2S_2(CO)_6$ mit $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3H$ 71

4. Massenspektrometrische Untersuchungen von Molybdän-Schwefel-Clustern 73

4.1. Einleitung 73

4.2. Massenspektroskopische Untersuchung von 32 74

4.3. Massenspektroskopische Untersuchung von 33 77

4.4. Massenspektroskopische Untersuchung von $cp(CO)_3Mo\text{-}SH\text{-}Mo(CO)_2(SH)cp$ 78

4.5. Umsetzung von $cpMo(CO)_3H$ mit Propylensulfid bei höherer Temperatur 79

5. Versuche zur Isolierung von $[Fe(CN)_5NOS]^{4-}$, dem Produkt der Nitroprussid-Sulfid-Reaktion 80

5.1. Einleitung 80

5.2. Versuche zur Nitroprussid-Sulfid-Reaktion in wasserfreiem Medium 81

5.3. Ausfällung von $[Fe(CN)_5NOS]^{4-}$ aus wässriger Lösung 82

		Seite
Experimenteller Teil		
1.	Allgemeine Vorbemerkungen	85
2.	Physikalische Messungen und Analytik	86
3.	Ausgangsverbindungen	87
4.	Darstellung der Verbindungen aus Kapitel 1.	87
5.	Darstellung der Verbindungen aus Kapitel 3.	104
6.	Darstellung der Verbindungen aus Kapitel 4. und 5.	107
Literaturverzeichnis		109
Abkürzungen		119
Zusammenfassung		120

Vorwort

Übergangsmetalle bilden mit schwefelhaltigen Liganden besonders stabile Komplexe. Dafür sind mehrere Faktoren verantwortlich: Die Übergangsmetallionen mit unvollständig besetzten d-Orbitalen sind nach Pearson unter die "weichen" Säuren einzuordnen. Entsprechend stellen schwefelhaltige Liganden "weiche" Basen dar [1]. Die Größe des Sulfidions bewirkt eine hohe Polarisierbarkeit, die zum kovalenten Charakter der Metall-Schwefel-Bindung beiträgt. Außerdem wird die Stärke der Metall-Schwefel-Bindung durch die Möglichkeit einer π-Rückbindung zwischen den teilweise besetzten d-Orbitalen des Metalls und tiefliegenden, leeren d-Orbitalen des Schwefels noch zusätzlich erhöht. Zudem sind Metall-Metall-Wechselwirkungen möglich [2].
Besonders begünstigt sind Verbindungen von Schwefelliganden mit Metallen, die nahezu vollständig oder völlig gefüllte d-Orbitale besitzen, wie z.B. Eisen, Kobalt, Nickel, Cadmium, Quecksilber, Kupfer, Silber und Gold.
Entsprechend existiert eine große Zahl von schwefelhaltigen Metallkomplexen [3-6]. Interessant sind vor allem schwefelhaltige Molybdän- und Eisen-Komplexe als Modellverbindungen für biologische Redoxkatalysatoren wie Ferredoxin, Rubredoxin oder für die Nitrogenase [7,8].
Eindimensionale Schwefelverbindungen sind aussichtsreich als "organische Leiter" . Besonders zu erwähnen sind hier Tetrathiafulvalen, Tetraselenafulvalen und ihre Komplexe mit Akzeptoren [9,10].

Auch das 1976 entdeckte Tetrathioquadratat[11)] ist als Ligand zur Herstellung eindimensionaler, leitfähiger Metallkomplexe geeignet[12)]. Auf dieser Basis sind auch Supraleiter denkbar. Schwefelhaltige Verbindungen sind geeignet als Katalysatoren für die photochemische Wasserzersetzung. Diese bietet in einer Zeit der Rohstoffverknappung eine interessante Möglichkeit zur Ausnutzung der Sonnenenergie. Als Energieträger entsteht dabei der leicht speicherbare Wasserstoff.
In der vorliegenden Arbeit wird eine Reihe neuer schwefelhaltiger Metallkomplexe beschrieben. Außerdem wird das Verhalten von schwefelhaltigen Verbindungen als Katalysatoren bei der photochemischen Wasserzersetzung untersucht.

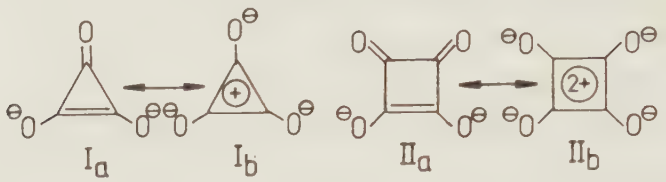
Allgemeiner Teil

1. Metallkomplexe mit dem Tetrathioquadratat - Dianion

1.1. Einleitung und Literaturübersicht

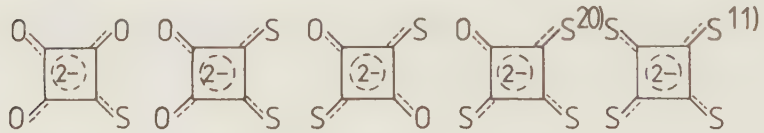
Das Tetrathioquadratat - Dianion $C_4S_4^{2-}$ stellt einen Vertreter der sog. Pseudooxokohlenstoffe dar. Diese haben die allgemeine Formel $C_nO_{n-m}X_m^{2-}$ (X = S, Se, NR, CR_2).
Pseudooxokohlenstoffe lassen sich aus den entsprechenden Oxokohlenstoffen $C_nO_n^{2-}$ herstellen. Bei diesen handelt es sich nach West und Niu um eine neue Klasse resonanzstabilisierter, nichtbenzenoider, aromatischer Substanzen[13]. Die Oxokohlenstoffe sind planare, symmetrische Ringsysteme.
Bekannte Vertreter dieser Verbindungsklasse sind die Dianionen der Dreiecksäure[14], der Quadratsäure[15], der Krokonsäure[16] und der Rhodizonsäure[17]. Der aromatische Charakter dieser Verbindungen wurde in letzter Zeit von Aihara bestritten[18]. Aufgrund von HMO - Resonanzenergieberechnungen hält er nur das Oxocarbonsystem mit n=3, das Dianion der Dreiecksäure, für aromatisch. Die anderen Vertreter der Oxokohlenstoffgruppe sind nach Aihara nicht thermodynamisch, sondern kinetisch stabil.
Diese Ansicht wird gestützt durch Arbeiten von Serratosa[31]. Er bezieht in seine Überlegungen die Resonanz zwischen Cyclo-

alkenonen und aromatischen Cycloalkenylium - Strukturen ein:



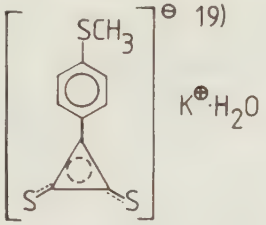
Die Cycloalkenylium - Strukturen fordern eine Lokalisierung der positiven Ladung im Ring. Das ist umso weniger günstig, je größer die Ringe und damit je größer die positive Ladung ist. Daher haben diese Grenzstrukturen nur bei kleinen Ringen einen hohen Anteil am Resonanzhybrid.
Allerdings erscheint das Problem der Aromatizität von Oxokohlenstoffen noch nicht völlig geklärt.

Durch Ersatz der Sauerstoffatome in den Oxokohlenstoffsystemen durch Schwefel sind jedoch nicht alle Thioxokohlenstoffe zugänglich. Nur im Falle des Quadratat - Ions existieren alle möglichen Vertreter der Reihe $C_nO_{n-m}S_m^{2-}$ [41]:



Das Trithiodeltat wurde bisher noch nicht beschrieben. Nur

ein Derivat dieser Verbindung ist bekannt:

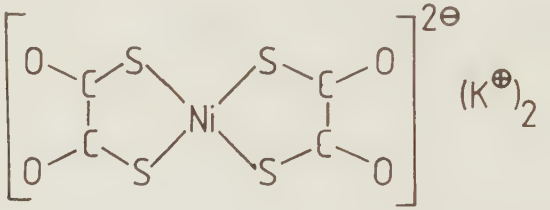


Versuche, die Sauerstoffatome im Krokonat durch Schwefel zu ersetzen, führten nur bis zu $C_5O_3S_2^{2-}$ [21]. Eine weitere Substitution konnte nicht durchgeführt werden. Analog konnte die Rhodizonsäure nur teilweise mit Schwefel substituiert werden[30].

Pseudooxokohlenstoff-Ionen sind durch die Möglichkeit der Verbrückung unter Chelatbildung prädestiniert für die Synthese eindimensionaler Verbindungen. Während das chemische Verhalten des Tetrathiooxalats, Dithiooxalats und Dithioquadratats bereits eingehend untersucht wurde, wurde bisher nur von Beck und Götzfried über die Komplexchemie des Tetrathioquadratats berichtet[12,28,29]. Außerdem wurden bisher nur organische charge - transfer - Verbindungen wie z. B. Addukte aus 1,2 - dithiolylium - Derivaten und Tetrathioquadratat untersucht. Diese sind als potentielle "organische Metalle" von Interesse[47].

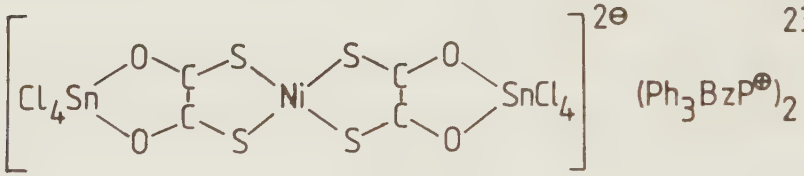
Viele Chelatkomplexe von Übergangsmetallen mit Dithiolaten sind eingehend untersucht[44]. Neben den viel verwendeten Dithiocarbamaten wurden auch Dithiooxalat, Tetrathiooxalat und Di-

thioquadratat als Liganden eingesetzt. Die Chemie des Dithiooxalats wurde besonders von Coucouvanis et al. erforscht. Neben einkernigen Metallkomplexen wie



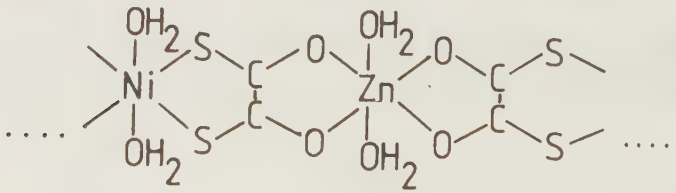
23)

wurden auch "gemischte" Komplexe mit verschiedenen Metallen beschrieben:

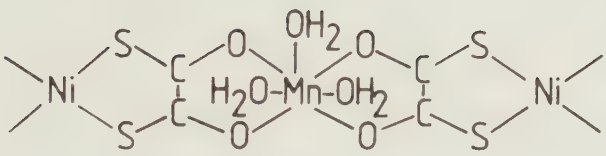


23)

Das Dithiooxalat wirkt hier als Brückenligand. Das "weiche" Ni(II) - Atom ist von den "weichen" Schwefelatomen umgeben, während das "harte" Sn(IV) die Umgebung von "harten" Sauerstoffatomen bevorzugt. Analoge Zinntetrachlorid - Addukte konnten mit Pd(II) hergestellt werden [23]. Gleizes et al. gelang die Synthese geordneter bimetallischer Kettenpolymerer:

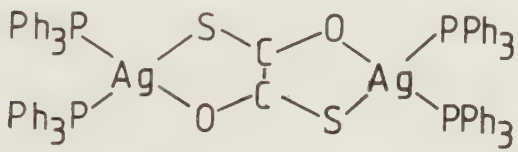


32)



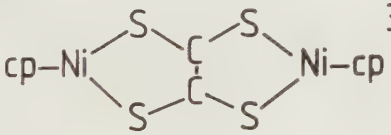
25)

Neben dem cis - 1,2 - Dithiooxalat wurde auch die entsprechende trans - Form in Komplexen wie



24)

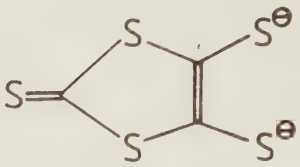
stabilisiert. Die Synthese von Tetrathiooxalatkomplexen gelang 1982 L. F. Dahl et al. durch Dimerisierung von Schwefelkohlenstoff am Metall.



33)

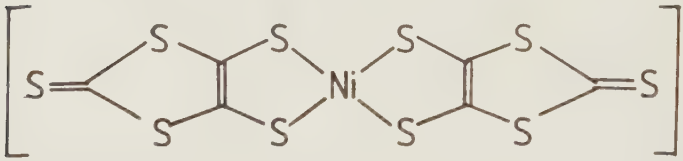
Das freie Tetrathiooxalat konnte nach verschiedenen erfolglosen Versuchen [72] durch elektrochemische Reduktion von Schwefelkohlenstoff erhalten werden [34]. Eine Reduktion mit Alkalimetall führt dagegen über die Stufe des Tetrathiooxalats

hinaus zum 1,3 - Dithio - 2 - thion - 4,5 - Dithiolat:



35)

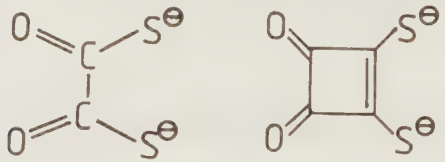
Auch mit diesem Liganden konnte ein einkerniger Nickel - Chelatkomplex synthetisiert werden:



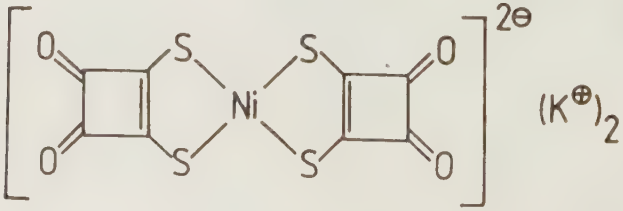
35)

Durch Oxidation dieses Komplexes erhält man eine Verbindung gemischter Valenz, die hohe Leitfähigkeit zeigt [36].

Das Dithioquadratat zeigt große Ähnlichkeit mit dem Dithiooxalat. Wie dieses kann es als Brückenligend zwischen einem harten und einem weichen Metallzentrum fungieren.



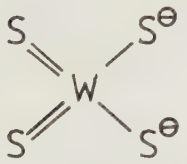
D. Coucouvanis et al. gelang die Synthese des Nickelkomplexes

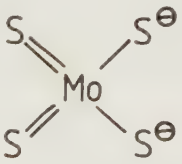


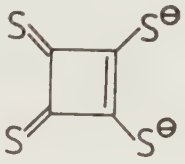
27)

Auch hier ist das Nickelatom an die weichen Schwefelatome koordiniert. Ähnliche Komplexe konnten mit vielen anderen Übergangsmetallionen hergestellt werden [27].
Der Eisenkomplex $(PPh_4)_2[Fe(S_2C_4O_2)_2]$ wird als Modellverbindung für Rubredoxin diskutiert [37]. Die Struktur des freien trans - Liganden 1,3 - $[K_2(C_4O_2S_2)]\cdot H_2O$ konnte vor kurzem von R. Mattes et al.[38] ermittelt werden. Die C-C- Bindungsabstände sind mit 146,3 bzw. 146,7 pm denen in den analogen Systemen $C_4S_4^{2-}$ und $C_4O_4^{2-}$ sehr ähnlich. Die C-O-Bindungslänge liegt wie im Quadratat bei 124 pm und entspricht damit einer Bindungsordnung von 1,5. Die C-S-Bindung entspricht mit 167 pm der im Tetrathioquadratat.

Den genannten Komplexen lassen sich solche mit den Liganden Tetrathiomolybdat und Tetrathiowolframat an die Seite stellen. In ihrem Komplexverhalten ähneln diese Liganden sehr dem Tetrathioquadratat - Dianion.







Die außerordentlich ergiebige Komplexchemie von WS_4^{2-} und MoS_4^{2-} wurde bisher fast ausschließlich von A. Müller und seinen Mitarbeitern erforscht. Insbesondere wurden Komplexe mit Kupfer, Silber, Gold, Eisen, Nickel, Palladium und Platin hergestellt[39].

Die Eisenkomplexe mit dem Tetrathiomolybdatliganden, die auch von Coucouvanis beschrieben wurden, sind als Modelle für die Nitrogenase von Interesse [40].

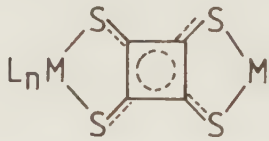
J. C.Huffman et al. konnten die zu $MePh_2PAu(C_4S_4)$ $AuPPh_2Me$ [28] analoge Verbindung $MePh_2PAu(WS_4)AuPPh_2Me$ erhalten [42].

1.2.Chelatkomplexe des Tetrathioquadratat - Dianions

Im Gegensatz zum Quadratat bildet das Tetrathioquadratat - Dianion bevorzugt Chelatkomplexe. Zudem kann $C_4S_4^{2-}$ als verbrückender bis(chelat)-Ligand fungieren.

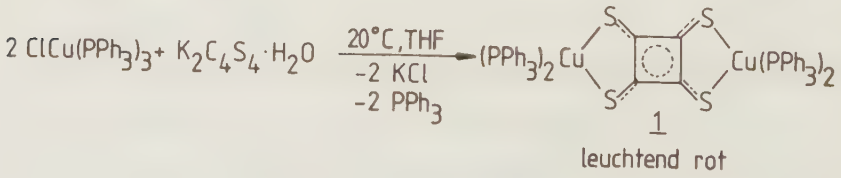
1.2.1. Neutrale zweikernige Chelatkomplexe

F. Götzfried stellte bisher einige Komplexe der Formel



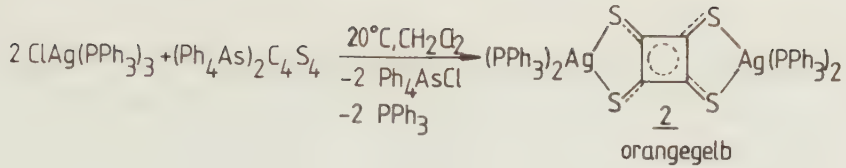
$(ML_n = Rh(PPh_3)_2, AuPPh_2Me)$

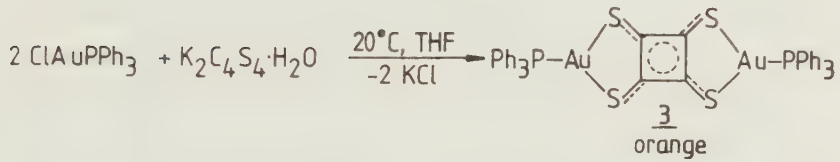
her [12]. Durch Umsetzung von Tetrathioquadratat mit $ClCu(PPh_3)_3$, $ClAg(PPh_3)_3$und $ClAuPPh_3$ sind einige weitere Glieder dieser Reihe zugänglich:



1

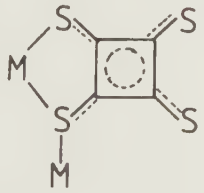
leuchtend rot





Diese Reaktionen führen zu den neutralen, zweikernigen Übergangsmetallkomplexen 1 - 3, die in hohen Ausbeuten als tiefgefärbte, flockige Niederschläge anfallen und leicht von Nebenprodukten gereinigt werden können. Alle Komplexe sind im trockenen Zustand luftstabil und in organischen Lösungsmitteln nur wenig löslich. Dabei wurde eine "Alterung" der Komplexe festgestellt: die frisch dargestellten Verbindungen zeigen noch eine deutliche Löslichkeit in organischen Solventien. Vermutlich ist das Vorliegen solvenshaltiger Spezies für dieses Verhalten verantwortlich.

Die Schwerlöslichkeit der Substanzen deutet auf eine Assoziation der Moleküle im festen Zustand hin. Eventuell kommt es wie bei Dithiolaten zur Ausbildung von Metall-Schwefel-Bindungen entsprechend



Vermutlich zeigen 1 - 3 die gleiche Struktur wie die Goldverbindung $Ph_2MePAu(C_4S_4)AuPMePh_2$ mit verschiedenen Metall-Schwefel-Bindungslängen [28].

Eine Schmelzpunktbestimmung ist nicht möglich, da sich 1 - 3 oberhalb ca. 200° C langsam zersetzen, ohne zu schmelzen.

Die Synthese des orangegelben Silberkomplexes 2 gestaltet sich im Gegensatz zu den beiden anderen Verbindungen etwas schwieriger. Setzt man Dikaliumtetrathioquadratat mit $ClAg(PPh_3)_3$ um, so entsteht 2 nur in Spuren. Verwendet man jedoch das wasserfreie Tetraphenylarsoniumsalz $(Ph_4As)_2C_4S_4$, so erhält man 2 in hoher Ausbeute. Die Identität beider Verbindungen ist IR-spektroskopisch leicht nachweisbar.

Analoge Reaktionen mit $ClCo(PPh_3)_3$ und $ClNi(PPh_3)_3$ führen nicht zu den gewünschten Produkten, sondern zu schwarzen, pyrophoren Pulvern. Es liegt nahe, daß bei der Reaktion eine Disproportionierung in Ni(II) (bzw. Co(II)) und Metall erfolgt und das feinverteilte Metall für die pyrophoren Eigenschaften des Produktes verantwortlich ist.

Wegen der großen Luftempfindlichkeit der Verbindungen konnte eine befriedigende Elementaranalyse nicht erhalten werden.

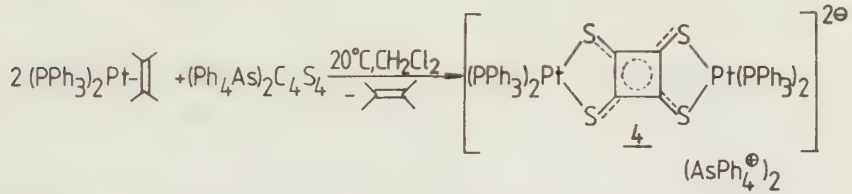
Eine Abtrennung beider Produkte voneinander scheiterte an der Unlöslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln.

Der Versuch, einen zu 1 analogen, jedoch zweifach positiv geladenen Cu(II)-Komplex aus Kupfer(II)-Chlorid, Triphenylphos-

phin und Dikaliumtetrathioquadratat herzustellen, führte erneut zu 1. Das Kupfer (II)-Ion wird durch Tetrathioquadratat reduziert zu Cu(I) und kann durch Koordination mit dem Phosphin in 1 übergeführt werden. Es ist schon lange bekannt, daß Cu^{2+} mit Mercaptid Disulfide und Cu^{+} bildet. Die Oxidationsprodukte des Tetrathioquadratats wurden nicht identifiziert.

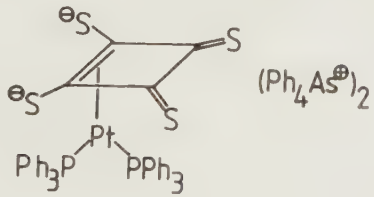
1.2.2. Anionische Chelatkomplexe

Das Tetraphenylarsoniumsalz des Tetrathioquadratats setzt sich mit dem Ethylen - Platin (0)-Komplex $(C_2H_4)Pt(PPh_3)_2$ zu dem anionischen Komplex 4 um:

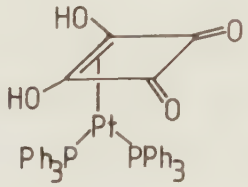


4 läßt sich leicht als ockerfarbener, luftstabiler Niederschlag isolieren, da als Nebenprodukt nur gasförmiges Ethen entsteht. Diese Verbindung stellt das dianionische Analogon zu dem von Götzfried dargestellten, zweifach positiv geladenen Komplex $[(Ph_3P)_2Pt(C_4S_4)Pt(PPh_3)_2]Cl_2$ dar [12].

Denkbar ist als weiteres Reaktionsprodukt ein π-Komplex



Ein solches Produkt wurde bei der Reaktion von Quadratsäure mit dem Platin-Ethylen-Komplex gefunden[12],

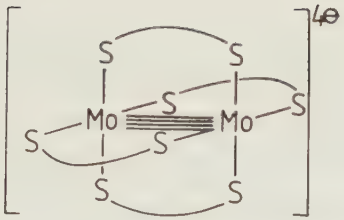


läßt sich mit $C_4S_4^{2-}$ jedoch nicht isolieren. Die höhere Affinität des Platins zum Schwefel begünstigt die Ausbildung von Pt-S-Bindungen gegenüber der Pt-C-π-Bindung. Eventuell entsteht intermediär ein π-Komplex, der schnell zum beobachteten Produkt weiterreagiert.

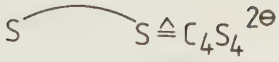
Bei der Umsetzung mit Mo(II)-Acetat werden die Acetationen unter Bildung des vierfach negativ geladenen Komplexes 5 substituiert:

$$Mo_2(OAc)_4 + 4(Ph_4As)_2C_4S_4 \xrightarrow[-4\ Ph_4AsOAc]{20°C,CH_2Cl_2} \underset{5}{[Mo_2(C_4S_4)_4]^{4-}(Ph_4As^{\oplus})_4}$$

Zahlreiche Austauschreaktionen von Acetat in $Mo_2(OAc)_4$ durch Basen wie Benzoat, O-Ethyl-Dithiocarbonat, Sulfat etc. wurden beschrieben[59-61,70,71]. In Übereinstimmung mit dem Aufbau dieser Reaktionsprodukte ist für 5 folgende Struktur anzunehmen:



$(Ph_4As^{\oplus})_4$

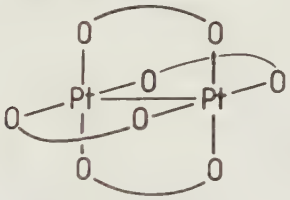


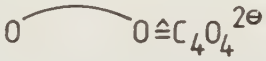
$\triangleq C_4S_4^{2\ominus}$

5

Die höhere Affinität des Molybdäns zum weicheren Schwefel im Vergleich zum härteren Sauerstoff begünstigt diese Substitution. Das Mo_2S_8-Gerüst hat weitgehend D_{4h}- Symmetrie [61].

Die Struktur einer analogen Verbindung mit dem Quadratsäuredianion wurde röntgenographisch bestimmt [43].



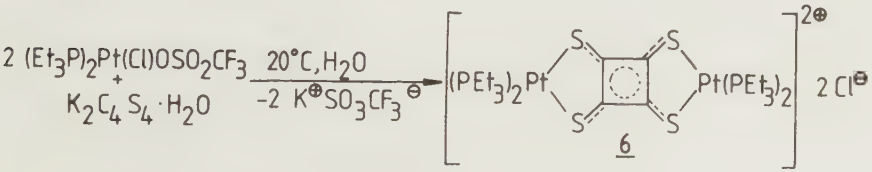


$\triangleq C_4O_4^{2\ominus}$

Die Darstellung von 5 mit dem Dikaliumtetrathioquadratat scheitert an der mangelhaften Löslichkeit der Edukte in den gängigen Lösungsmitteln.

1.2.3. Kationische Chelatkomplexe

Durch Reaktion von Lewis-sauren Verbindungen lassen sich kationische Tetrathioquadratatkomplexe erhalten:



6

Bei der Umsetzung entsteht zunächst ein stark lichtempfindlicher, gelbbrauner Niederschlag, der nach dem Umfällen aus Methylenchlorid in die tiefbraune Verbindung 6 übergeht. Möglicherweise bildet sich zunächst ein nicht chelatverbrücktes Produkt, das sich anschließend zu 6 umlagert. Auch die früher erhaltenen Verbindungen $[(Ph_3P)_2M(C_4S_4)M(PPh_3)_2]Cl_2$ (M=Ni,Pd,Pt) [12] sind tief gefärbt.

1.2.4. Umsetzung von Tetrathioquadratat mit $Ni(dppe)Cl_2$

Durch Umsetzung von Dikaliumtetrathioquadratat mit Ni(dppe)-dichlorid ist der Chelatkomplex 7 zugänglich

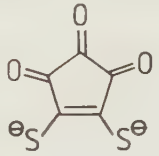
7

7 fällt in Form eines flockigen, ockergelben Niederschlags an. Ein Komplex mit C_4S_4-Brücken konnte nicht isoliert werden.

1.2.5. Oligomere, anionische Metall-Tetrathioquadratat-Chelat-Komplexe

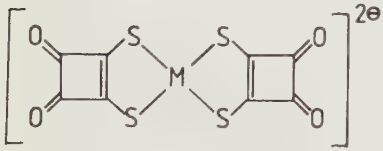
Setzt man Salze zweiwertiger Metalle mit dem Dikaliumtetrathioquadratat in wäßriger Lösung um, so entstehen tiefgefärbte, polymere Verbindungen $[M(C_4S_4)]_x$ wechselnder Zusammensetzung. Oft enthalten die Produkte noch Anionen der Ausgangsverbindungen. Eine Abtrennung der einzelnen Komponenten voneinander ist wegen der völligen Unlöslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln nicht möglich[12].

Ähnliche Beobachtungen machte R.F.X. Williams am Dianion der Dithiokrokonsäure.



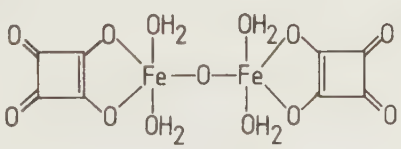
Auch hier entstehen tiefgefärbte Lösungen bzw. Festkörper, deren Charakterisierung nicht gelang[21].

Während sich die Polymeren einer genaueren Analyse entziehen, sind oligomere Übergangsmetallkomplexe sowohl von der Quadratsäure als auch von der Dithioquadratsäure bekannt[46]. Typische Vertreter dieser Reihe sind



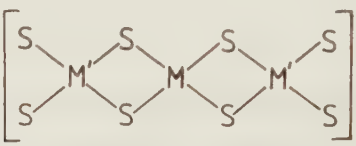
M=Fe,Co,Ni,Mn,Zn,Pd,Pt,Cu

23,37)



45)

Auch mit den Liganden Tetrathiomolybdat und -wolframat konnten solche Oligomere dargestellt werden:

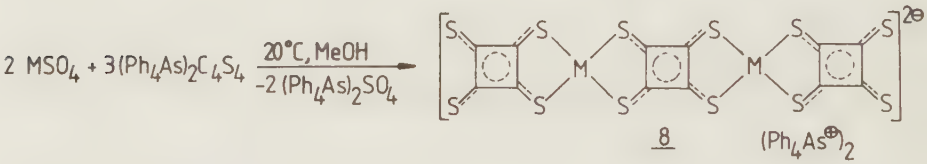


M=Ni,Pd,Pt; M'=Mo,W

41)

Es lag nahe, die Synthese solcher Oligomerer auch mit dem Tetrathioquadratat zu versuchen. Die höhere Löslichkeit der kurzen Ketten im Vergleich zu den Polymeren ließ auf die Möglichkeit der Züchtung von Einkristallen für die Röntgenstrukturanalyse hoffen.

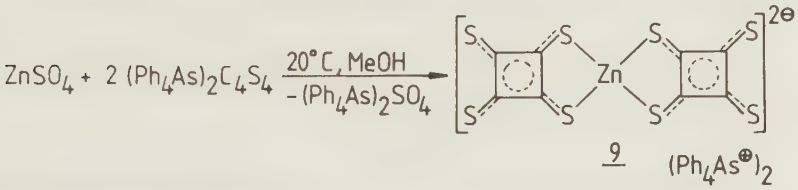
Setzt man wasserhaltige oder wasserfreie Metall(II)sulfate in Methanol mit dem Tetraphenylarsoniumsalz des Tetrathioquadratats um, so erhält man zweikernige Oligomere mit $C_4S_4^{2-}$ als Brückenligand:



8 $(Ph_4As^{\oplus})_2$

8a: M=Ni
8b: M=Fe
8c: M=Co
8d: M=Mn

Mit Zinksulfat dagegen entsteht der Bis(chelat)-Komplex 9



9

Bei den zweikernigen Oligomeren 8a-d handelt es sich um tiefbraune, schwerlösliche Verbindungen, die in hohen Ausbeuten anfallen. In DMF und DMSO bilden sich kolloidale Lösungen aus. Nur die Löslichkeit in Pyridin ist ausreichend für die Züchtung von Einkristallen.

Dagegen ist der einkernige Zink-Komplex 9 gut löslich in Methylenchlorid. Im Gegensatz zu den Oligomeren ist er gelborangefarben. Auch das deutet auf eine einkernige Struktur hin. Das polymere $[Zn(C_4S_4)]_x$ (siehe Seite 26) ist dagegen rotorangefarben.

Die Kettenlänge der Oligomeren läßt sich in gewissen Grenzen durch den Überschuß an Liganden steuern: je höher der Überschuß an Tetrathioquadratat, desto höher wird der Produktanteil der Bis(chelat)-Komplexe analog 9 . Arbeitet man mit einem Metallüberschuß, um die Nebenprodukte leichter entfernen zu können (durch Auswaschen mit Wasser), so entstehen die analysenreinen Verbindungen 8a-d bzw. 9 . Höhere Kettenlängen werden unter diesen Bedingungen nicht beobachtet.

Die Verwendung von Metall(II)-Chloriden zur Darstellung der Oligomeren ist nicht zu empfehlen, da sich das Chloridion an

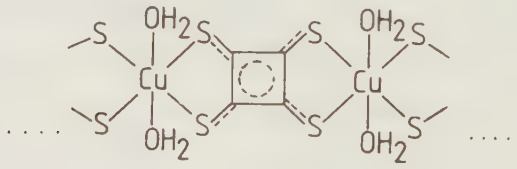
das Metall koordinieren kann und damit die Reinigung erschwert wird. Sulfat dagegen koordiniert praktisch nicht.

Setzt man Kupfer(II)sulfat mit $(Ph_4As)_2C_4S_4$ um, so erhält man längerkettige Verbindungen 10.

$$n\,CuSO_4 + (n+1)\,(Ph_4As)_2C_4S_4 \xrightarrow{20°C,\,MeOH} \underset{10}{[Cu_n(C_4S_4)_{n+1}]^{2\ominus}(Ph_4As^{\oplus})_2 \cdot 2n\,H_2O}$$

10a: n = 3
10b: n = 11

Die Kettenlänge ist abhängig vom Wassergehalt des Reaktionsgemisches: Bei Umsetzung mit Dikaliumtetrathioquadratat in Wasser entstehen Polymere vom Typ $[Cu(C_4S_4)]_x$; aus $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ und $(Ph_4As)_2C_4S_4$ entsteht ein Oligomeres mit n=11; bei der analogen Reaktion mit entwässertem Kupfersulfat ist n=3.
Im Gegensatz zu den Komplexen mit anderen Metallen enthalten die Verbindungen 10 a und 10 b immer koordiniertes Wasser.
Das Kupferatom besitzt oktaedrische Umgebung entsprechend



1.2.6. Umsetzung des Nickeloligomeren 8a mit Pyridin

Beim Verrühren des Nickeloligomeren 8a mit Pyridin geht die rotbraune Verbindung langsam in Lösung; ca. 10 sec. nach Been-

digung des Lösungsvorganges fällt aus der klaren, tiefbraunen Mutterlauge ein gelber Festkörper aus, der sich durch Zentrifugieren leicht abtrennen läßt. Beim Lösungsvorgang koordiniert Pyridin an die beiden Nickelatome, die jetzt eine oktaedrische Konfiguration erhalten. Nach der Analyse handelt es sich bei dem gelben Festkörper um das Pyridin-Addukt 11 .

$$[Ni_2(C_4S_4)_3]^{2\ominus}(Ph_4As^{\oplus})_2 + 6\,py \downarrow$$

$$[Ni_2(C_4S_4)_3(py)_4]^{2\ominus}(Ph_4As^{\oplus})_2 \cdot 2\,py \qquad 11$$

Aus der Lösung konnten braune Kristalle erhalten werden, die sich nach einer Röntgenstrukturanalyse als monomere Verbindung 12 erwiesen.

$$11 + py \longrightarrow [Ni(C_4S_4)_2(py)_2]^{2\ominus}(Ph_4As^{\oplus})_2 \cdot 2\,py$$

12

Röntgenstrukturanalyse von 12

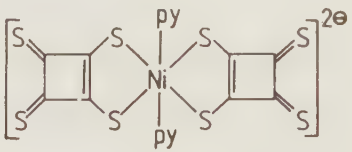
Der Bindungsabstand zwischen C_1 und S_1 ist etwas länger als der C_3-S_3-Abstand. Auch die C-C-Abstände im Tetrathioquadratat unterscheiden sich deutlich. Diese Befunde sprechen für das Vorliegen einer Cyclobutendionstruktur. Die C-S- und C_1-C_2-Abstände entsprechen in etwa denen von freiem $C_4S_4^{2-}$ 11) und im Komplex $MePh_2PAu(C_4S_4)AuPPh_2Me$ 28). Der Abstand C_3-C_4 ist jedoch deutlich vergrößert.

Wie bei den analogen Dithiooxalatkomplexen [23,27] handelt es sich um ein nahezu planares System.

Die vier Ni-S-Abstände zeigen nur geringe Unterschiede; sie liegen dabei deutlich über den für quadratisch planare NiS_4-Systeme beobachteten, wie z.B. $K_2[Ni(S_2C_4O_2)_2]$ [27] oder $K_2[Ni(S_2C_2O_2)_2]$ [23] . Auch in den Nickeltetrathiomolybdat- und -tetrathiowolframatkomplexen sind die Ni-S-Abstände deutlich kleiner [62,68].

Der S-S-"Biß" ist mit 355 pm etwas größer als im Goldkomplex $Ph_2MeAu(C_4S_4)AuPPh_2Me$ [28]. In Dithiolenkomplexen beträgt der Mittelwert für den S-S-"Biß" 310 pm [12]. Gegenüber dem freien Liganden wird eine deutliche Verkürzung des S-S-Abstandes beobachtet. Im planaren Komplex $K_2[Ni(S_2C_4O_2)_2]$ [27] beträgt der S-S-Biß 326 pm, im tetraedrischen $(Ph_4P)_2[Fe(S_2C_4O_2)_2]$ [58] ,wie in 12, 355 pm.

In 12 wurde erstmals eine symmetrische Chelatstruktur gefunden. Die Bindungsverhältnisse in 12 lassen sich einfach durch die Valence-Bond-Formel



beschreiben.

Wichtige Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 1 und 2 aufgeführt.

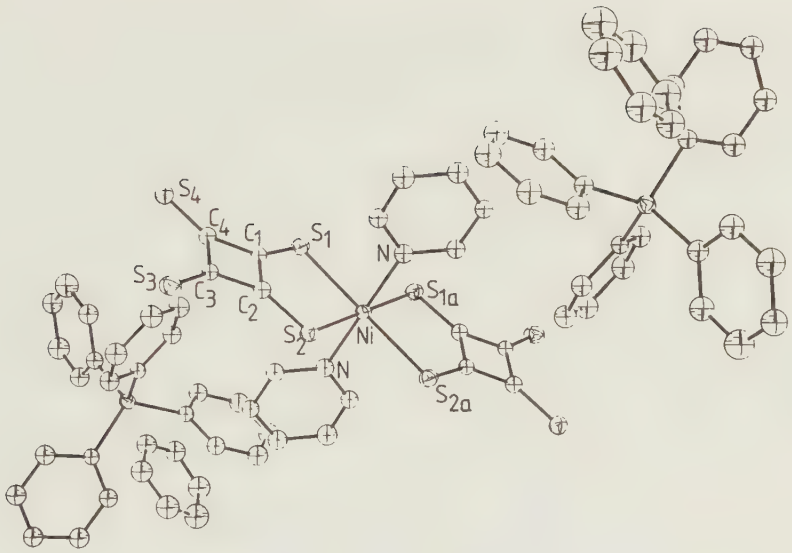


Abb.1:Molekülstruktur von 12

Kristallographische Daten für 12:

a = 934,9 pm; b = 1516,8 pm; c = 2572,8 pm

β = 109,80 Grad

Raumgruppe P $2_1/c$

Tab. 1 Wichtige Bindungsabstände in 12 (in pm)

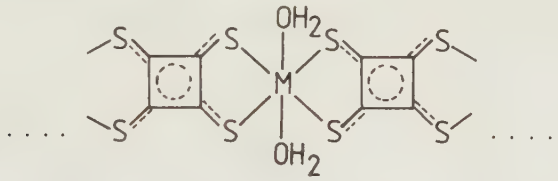
$Ni_1 - S_1$	252,8 (2)	$S_3 - C_3$	163,0 (8)
$Ni_1 - S_2$	249,7 (2)	$S_4 - C_4$	164,7 (4)
$Ni_1 - S_{1a}$	252,8 (2)	$C_1 - C_2$	143,4 (9)
$Ni_1 - S_{2a}$	249,7 (2)	$C_1 - C_4$	148,4 (11)
$S_1 - C_1$	167,9 (8)	$C_2 - C_3$	147,8 (12)
$S_2 - C_2$	167,4 (8)	$C_3 - C_4$	150,2 (10)

Tab. 2 Wichtige Bindungswinkel in 12 (in Grad)

$S_1 - Ni_1 - S_2$	89,9 (1)	$S_2 - Ni_1 - N_1$	90,3 (2)
$S_1 - Ni_1 - S_{1a}$	180,0	$S_1 - Ni_1 - N_1$	89,8 (2)
$S_2 - Ni_1 - S_{1a}$	90,1 (1)	$C_1 - C_2 - C_3$	91,5 (6)
$S_2 - Ni_1 - S_{2a}$	180,0	$C_1 - C_4 - C_3$	88,6 (6)
$S_1 - Ni_1 - S_{2a}$	90,1 (1)	$C_2 - C_1 - C_4$	91,1 (6)
$S_{1a} - Ni_1 - S_{2a}$	89,9 (1)	$C_2 - C_3 - C_4$	88,7 (6)

1.2.7. Polymere Verbindungen vom Typ $[M(C_4S_4)]_x$

Das Tetrathioquadratat - Dianion bildet in wässriger Lösung mit zahlreichen ein- und zweiwertigen Metallen stabile, wasserunlösliche Polymerkomplexe (siehe Tabelle 3). Diese fallen aus wässriger, neutraler Lösung sofort aus. Nach dem Trocknen im Hochvakuum ähneln viele dieser Verbindungen in ihrem Aussehen Graphit; sie liegen in Form schwarzer, glänzender Blättchen vor. Es erscheint plausibel, daß in den wasserhaltigen Verbindungen eine Kettenstruktur entsprechend



vorliegt und daß die Ketten beim Entfernen von Wasser über Metall-Schwefel-Wechselwirkungen, senkrecht zur MS_4-Koordinationsebene, vernetzen. Eine nähere Untersuchung der elektrischen und optischen Eigenschaften steht noch aus.

Die ursprünglichen Farben der frisch gefällten Verbindungen treten beim Verreiben der im Vakuum getrockneten Verbindungen mit KBr wieder auf (siehe Tabelle 3).

Die Verbindungen zeigen Analysen, die nicht genau der Zusammensetzung $M(C_4S_4)$ bzw. $M_2(C_4S_4)$ entsprechen. Sie enthalten häufig Chlorid. Im wässrigen Milieu ist zudem eine metallkatalysierte, partielle Hydrolyse des Tetrathioquadratats zu den entsprechen-

den Oxokohlenstoffen möglich [12].

Erdalkaliionen konnten mit Dikaliumtetrathioquadratat nicht ausgefällt werden.

Eine Reaktion von $C_4S_4^{2-}$ mit Verbindungen von Elementen mit der Oxidationsstufe +3 wurde nicht beobachtet. Der pH kann nicht variiert werden, da im Alkalischen eine Hydrolyse des Tetrathioquadratats und im Sauren eine Protonierung des $C_4S_4^{2-}$ unter Bildung schwerlöslicher, polymerer Halbmercaptale erfolgt [11].

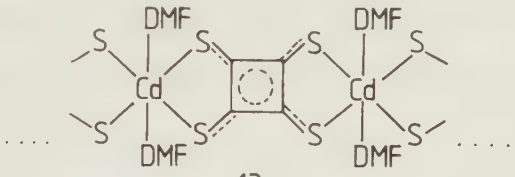
Die Farben der frisch gefällten Polymere entsprechen im allgemeinen denen der entsprechenden Metallsulfide. Nur bei den farblosen Metallkationen tritt die Eigenfarbe des Tetrathioquadratates auf.

Tab. 3: Farben der frisch gefällten polymeren Chelatkomplexe

Formel	Farbe	Formel	Farbe
$Cu_2C_4S_4$	schwarz	FeC_4S_4	schwarz
CuC_4S_4	schwarz	CoC_4S_4	braun
$Ag_2C_4S_4$	schwarzbraun	NiC_4S_4	dunkelrot
$Au_2C_4S_4$	schwarz	PdC_4S_4	schwarzbraun
ZnC_4S_4	rotorange	PtC_4S_4	tiefbraun
CdC_4S_4	tiefrot	SnC_4S_4	schwarzviolett
HgC_4S_4	tiefrot	PbC_4S_4	violett

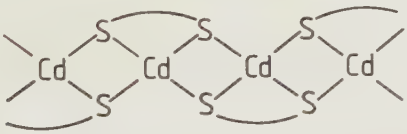
Eine Verwendung des Dikaliumtetrathioquadratats zum qualitativen Nachweis bestimmter Metallkationen erscheint daher möglich. Auch die leuchtend rote Farbe der phosphinhaltigen Verbindung 1 ist charakteristisch für Kupfer.

Durch Reaktion mit $CdCl_2$ in Wasser erhält man eine rote, flockige Fällung, die sich beim Trocknen in eine wasserunlösliche, graphitähnliche Substanz umwandelt. Diese geht beim Verrühren mit Dimethylformamid teilweise in Lösung. Der in DMF schwerlösliche, gelbe Festkörper besitzt die Zusammensetzung $CdC_4S_4 \cdot 2DMF$. Es liegt vermutlich folgende Struktur vor:



13

Polymere Cadmiumthiolatverbindungen wurden von Bustos et al. beschrieben[69]:



S S ≙ toluol-3,4-dithiolat

Beim Verrühren mit Chloroform färbt sich die Cadmiumverbindung 13 rot(nicht jedoch mit Methylenchlorid) und zugleich verschwindet die ν(C=O)-Bande im IR-Spektrum. Möglicherweise wird hier Chlorid eingebaut.

Die aus Tetrachloroaurat erhaltene, tiefschwarze Verbindung 14 der Zusammensetzung $[AuC_4S_4]_x$ enthält vermutlich Gold(I) und Gold(III).

$$HAuCl_4 \xrightarrow[-H_2O\ -CO_2]{NaHCO_3} NaAuCl_4 \xrightarrow{K_2C_4S_4 \cdot H_2O} \underset{14}{[AuC_4S_4]_x} + \ldots$$

Au^{3+} wird vom Tetrathioquadratat teilweise zu Au^{+} reduziert. Auch diese Verbindung ist in allen gängigen Lösungsmitteln nahezu unlöslich.

1.2.8. IR-Spektren der Verbindungen 1 - 14

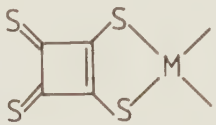
Die spektroskopischen Untersuchungen wurden durch die geringe Löslichkeit und Flüchtigkeit der Verbindungen erschwert. So konnten nur IR-Spektren, jedoch keine NMR- und Massenspektren angefertigt werden.

Dikaliumtetrathioquadratat zeigt im IR-Spektrum wegen der hohen Symmetrie (D_{4h}) nur wenige Banden. Neben der breiten, sehr intensiven ν(C=C=S)- Bande bei 1000-1200 cm^{-1} sind noch die ν(C-S)-Absorptionen bei 752 und 761 cm^{-1} sichtbar.
In $(Ph_4As)_2C_4S_4$ tritt eine Aufspaltung der ν(C=C=S)-Schwingung in mehrere scharfe Einzelbanden auf. Zugleich werden die Banden nach tieferen Wellenzahlen verschoben.
Die Einführung des sperrigen Tetraphenylarsonium-Kations führt also zu einer Verminderung der Symmetrie im Kristall und damit zum Auftreten sonst entarteter Schwingungen.
Neben $(Ph_4As)_2C_4S_4$ wurde auch das entsprechende Tetrabutylammoniumsalz dargestellt. Im sehr bandenarmen IR-Spektrum dieser Verbindung fällt nur die breite, intensive ν(C=C=S)-Schwingung bei 1160-1241 cm^{-1} auf. Die Lage der Bande stimmt gut mit der im Tetraphenylarsoniumsalz überein; das Aufspaltungs-

muster ist jedoch völlig verschieden. Im Kristall liegt augenscheinlich eine andere Symmetrie vor, was durch die verschiedene Größe der Kationen verständlich wird.

Die charakteristischen IR-Absorptionen der Komplexe 1-14 sind in Tabelle 4 aufgeführt.
Bei den Verbindungen 1 bis 4 treten neben der starken ν(C≡C≡S)-Schwingung bei ca. 1200 cm^{-1} und der ν(C-S)-Schwingung bei ca.750 cm^{-1} die typischen Banden des Triphenylphosphins auf. Vor allem die aromatische ν(C=C)-Valenzschwingung und die PC_3-Deformationsschwingung bei ca. 500 cm^{-1} sind charakteristisch.
Vergleicht man das IR-Spektrum von 5 mit dem von $Mo_2(OAc)_4$, so fällt als erstes das Fehlen der intensiven ν(C=O)-Banden bei 1400-1500 cm^{-1} auf. Statt dessen treten in diesem Bereich die aromatischen ν(C=C)-Banden des Tetraphenylarsoniumkations auf. Die aromatischen ν(C-H)-Valenzschwingungen ersetzen die aliphatischen ν(C-H)-Banden des Molybdänacetats. Die breiten ν(Mo-O)-Schwingungen bei 340 und 371 cm^{-1} verschwinden erwartungsgemäß. Statt dessen treten bei 462 und 476 cm^{-1} zwei neue intensive Banden auf, die der ν(Mo-S)-Schwingung zugeordnet werden können. Die Lage entspricht in etwa den ν(Mo-S)-Banden in MoS_4^{2-}-Komplexen [39d].
Das IR-Spektrum von 7 wird durch die für Ni(dppe) erwarteten Banden dominiert. Zusätzlich treten bei 1247 und 1292 die beiden starken ν(C≡C≡S)-Absorptionen auf. Gegenüber dem freien

Dikaliumtetrathioquadratat bedeutet das eine starke hypsochrome Verschiebung. Der Doppelbindungscharakter der C-S-Bindung ist gegenüber dem freien $C_4S_4^{2-}$ also erhöht, entsprechend einer Thioketonstruktur



Die IR-Spektren der Verbindungen 8a-d sind nahezu identisch. Eine Änderung des Metalles bewirkt keine Veränderung im Spektrum. Die ν(C=C=S)-Schwingungen erscheinen als drei Einzelbanden bei 1189, 1220 und 1243 cm^{-1}; es tritt also, verglichen mit dem freien Tetraphenylarsoniumsalz des Tetrathioquadratats, eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen auf.
Das Spektrum des Bis(chelat)-Zinkkomplexes 9 ist gegenüber 8 völlig verschieden. Die ν(C=C=S)-Schwingung erscheint gegenüber freiem $(Ph_4As)_2C_4S_4$ bzw. $K_2C_4S_4$ als relativ scharfe Einzelbande. Die Banden bei 240-290 cm^{-1} lassen sich Metall-Schwefel-Valenzschwingungen zuordnen.
Überraschend ist die geringe Abhängigkeit der Lage der ν(C=C=S)-Schwingung von der Komplexladung (n=-2,0,+2). Auch die Abhängigkeit vom jeweiligen Metall ist sehr gering. Im allgemeinen absorbiert die ν(C=C=S)-Schwingung bei 1190-1260 cm^{-1} . Hier liegt auch die Valenzschwingung im reinen $K_2C_4S_4$.
Nur die beiden Salze $(Ph_4As)_2C_4S_4$ und $(n\text{-}Bu_4N)_2C_4S_4$ zeigen eine Verschiebung in Richtung tieferer Wellenzahlen. Auch die ν(C-S)-

Tab. 4 Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Ausgangsverbindungen und der Chelat-Komplexe 1 - 14 (fest in Nujol)

Verbindung	ν(C=C=S) [a]	ν(C-S) [a]	Weitere Banden [a]
$(Ph_4As)_2C_4S_4$	1234 sst, 1223 sh, 1205 sst, 1187 sh, 1183 st, 1176 sh, 1167 m, 1156 m	752 st, 749 st	
$(n\text{-}Bu_4N)_2C_4S_4$	1241 sst, 1226 sst, 1205 sst, 1194 sst, 1169 sst, 1160 sst	754 sst	
$C_4S_4[Cu(PPh_3)_2]_2$ (1)	1250 st, 1242 st	797 st	541,542 st, 518 st, 503 st, 496 st ($\delta(PC_3)$)
$C_4S_4[Ag(PPh_3)_2]_2$ (2)	1234 sst, 1219 sh, 1194 m	776 st	518 st, 511 st, 502 st, 489 st ($\delta(PC_3)$)
$C_4S_4[Au(PPh_3)]_2$ (3)	1263 sst, 1231 sh, 1218 sst	791 st	328 (ν(Au-S))
$C_4S_4[Pt(PPh_3)_2]_2(Ph_4As)_2$ (4)	1232 st, 1223 sh, 1204 st	-	536,518,509,494 (alle schwach) ($\delta(PC_3)$)
$[Mo_2(C_4S_4)_4](Ph_4As)_4$ (5)	1275 sh, 1267 sst, 1246 m, 1227 sst	777 st	294 (ν(Mo-S))

Tab. 4 Fortsetzung

Verbindung	ν(C=C=S)[a]	ν(C-S)[a]	Weitere Banden [a]
$C_4S_4[Pt(PEt_3)_2]_2Cl_2$ (6)	1297 sh,1266 sh, 1250 st,1218 m	766 st,758 sh	301,279 (ν(Pt-S))
$C_4S_4[Ni(dppe)]$ (7)	1292 st,1247 st, 1228 sh	764 st	528 st,520 st,478 st ($\delta(PC_3)$)
$[Ni_2(C_4S_4)_3](Ph_4As)_2$ (8a)	1243 st,1220 sst, 1189 st	796 st	241(ν(Ni-S))
$[Fe_2(C_4S_4)_3](Ph_4As)_2$ (8b)	1244 st,1224 sh, 1218 sst,1188 sst	790	238(ν(Fe-S))
$[Co_2(C_4S_4)_3](Ph_4As)_2$ (8c)	1266 sh,1247 st, 1220 st,1189 st	795 st	260(ν(Co-S))
$[Mn_2(C_4S_4)_3](Ph_4As)_2$ (8d)	1246 sh,1238 sst, 1220 sst,1192 sst	788 st,781 st	237m(ν(Mn-S))
$[Zn(C_4S_4)_2](Ph_4As)_2$ (9)	1247 sh,1240 sst, 1194 m	761	292(ν(Zn-S))
$[Cu_3(C_4S_4)_4](Ph_4As)_2$ (10a)	1215 sst,1186 st, 1157 m,1148 sh	795 st	-
$[Cu_{11}(C_4S_4)_{12}](Ph_4As)_2$ (10b)	1235 sst,b,	782	-

Tab. 4 Fortsetzung

Verbindung	ν(C=C=S)[a]	ν(C-S)[a]	Weitere Banden [a]
$Ni_2(C_4S_4)_3 \cdot 6py$ (11)	1237 sh,1228 sst,b, 1202 sst	796	238 (ν(Ni-S))
$CdC_4S_4 \cdot 2DMF$ (13)	1258,1237,1221, 1198(alle sst)	778 sst	1647 sst (ν(C=O))
"AuC_4S_4" (14)	1285 st,b, 1235 sst,b	760 m	319 (ν(Au-S)) [b]

[a] Zuordnung erfolgte auf Grund der Lage und der Intensität der Banden.

[b] In KBr.

Schwingung dieser Salze liegt mit 749 bzw. 754 cm^{-1} deutlich niedriger als in den übrigen Verbindungen (ca.760 - 795 cm^{-1}), auch im Vergleich mit dem Dikaliumtetrathioquadratat-Dihydrat (752,761 cm^{-1}).

Das IR-Spektrum von 11 unterscheidet sich relativ stark von der Ausgangsverbindung, dem Nickeloligomeren 8a.

Die Koordination des Pyridin hat eine Verschiebung der ν(C=C=S)-Schwingung von 1188,1220 und 1246 cm^{-1} zu 1202,1227 und 1257 cm^{-1} zur Folge. Die ν(C-S)- Bande ist stark in mehrere Einzelbanden aufgespalten. Zugleich treten im selben Bereich die aromatischen out-of-plane-Deformationsschwingungen des Pyridin auf. Die aromatischen ν(C=C)-Absorptionen des Tetraphenylarsonium-Systems bleiben unverändert; die ν(C=C) des Pyridin kommen bei ca. 1600 cm^{-1} neu hinzu.

Bei der Koordination von Dimethylformamid an $(CdC_4S_4)_x$ wird eine Aufspaltung der ν(C=C=S)-Bande beobachtet; zugleich verschiebt sich die Bandenlage zu höheren Wellenzahlen. Die ν(C=O)-Bande des koordinierten DMF liegt bei 1647 cm^{-1}, verglichen mit 1664 cm^{-1} im freien Dimethylformamid. Die deutliche Verschiebung spricht für eine Koordination am freien Elektronenpaar des Sauerstoffs von DMF an das Cadmiumatom, wodurch die C-O-Bindung geschwächt wird.

Die charakteristischen IR-Absorptionen der polymeren Verbindungen sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tab. 5 Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der polymeren Verbindungen (fest in Nujol)

Verbindung	ν(C=C=S)	ν(C-S)	Weitere Banden
$(Cu_2C_4S_4)_x$	1235 sst,b, 1205	775	278
$(CuC_4S_4)_x$	1225 sst,b	778	275 sh
$(Ag_2C_4S_4)_x$	1235 sst,b, 1155 sst,b	766 754	260
$(ZnC_4S_4)_x$	1256 sst,b, 1230 sst,b	801 sst	300
$(CdC_4S_4)_x$	1251 m, 1229 sh, 1207 sst, 1178 m	776 750	267
$(HgC_4S_4)_x$	1234 st, 1195 sst	782 st	291 m

1.2.9. Untersuchungen zum chemischen Verhalten von 8a und 8b

Mit Dithiooxalat und MS_4^{2-}(M = Mo,W) als Brückenliganden gelang die Herstellung von "gemischten" Mehrkernkomplexen [23,39d].

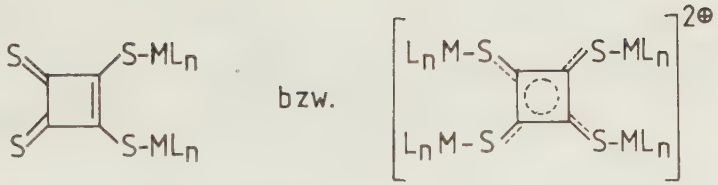
Versuche, durch Reaktion von 8a mit $ClAg(PPh_3)_3$ oder $ClCu(PPh_3)_3$ entsprechende Verbindungen darzustellen, schlugen fehl. Statt dessen entstanden erneut die Komplexe 1 und 2,

die spektroskopisch nachgewiesen wurden. Die Ni-S-Bindung scheint thermodynamisch weniger stabil zu sein als die entsprechenden Silber-Schwefel- und Kupfer-Schwefel-Bindungen, da die Verdrängung des Nickels relativ rasch abläuft.
Der Versuch, das Eisen-Oligomere 8b an den endständigen Schwefelatomen zu alkylieren, führte ebenfalls nicht zum Erfolg. Nach der Röntgenstruktur von 12 zeigen die endständigen Schwefelatome deutlich eine Thioketonstruktur, die sich offensichtlich nicht alkylieren läßt.
Ein Versuch, analog zu Sellmann [48] durch Reaktion von 8b mit gasförmigem CO einen carbonylhaltigen Eisenkomplex zu erhalten, scheiterte an der offenbar zu geringen Löslichkeit von 8b.
Während die polymeren Verbindungen, z. B. $(NiC_4S_4)_x$, im Alkalischen leicht metallkatalysiert hydrolysieren, konnte dies bei 8a nicht beobachtet werden. Auch nach tagelangem Rühren in einer Kaliumhydroxidlösung konnte im IR-Spektrum von 8a keine Veränderung festgestellt werden.

1.3. Tetrathioquadratatkomplexe ohne Chelatstruktur

In der Literatur wurden bisher nur Chelatkomplexe mit dem Tetrathioquadratat-Dianion beschrieben [12, 28, 29]. Daneben konnte jedoch in der vorliegenden Arbeit eine Reihe von Komplexen mit Tetrathioquadratat als zwei- und vierfacher einzähniger Ligand erhalten werden. Solche Verbindungen des

Typs

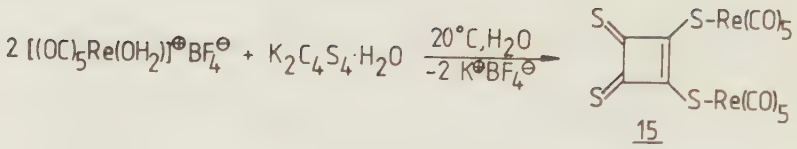


entstehen durch Umsetzung mit Komplexen, in denen nur ein Ligand leicht substituierbar ist. Neben der cis-Verbindung ist grundsätzlich ein trans-Komplex denkbar:

1.3.1. Carbonylhaltige Verbindungen

Komplexe ohne Chelatstruktur sind durch Umsetzung von Tetrathioquadratat mit den metallorganischen Lewis-Säuren $(OC)_5ReFBF_3$ und $(C_5H_5)Mo(CO)_3FBF_3$ [154], in denen die schwach koordinierenden Anionen leicht substituierbar sind, zugänglich. Die im folgenden beschrieben Verbindungen entstanden in Zusammenarbeit mit K. Raab [51] (Rheniumverbindungen) und G. Urban [50] (Mo- und W-Verbindungen).

Dikaliumtetrathioquadratat kann mit $(OC)_5ReFBF_3$ in wässriger Lösung umgesetzt werden.



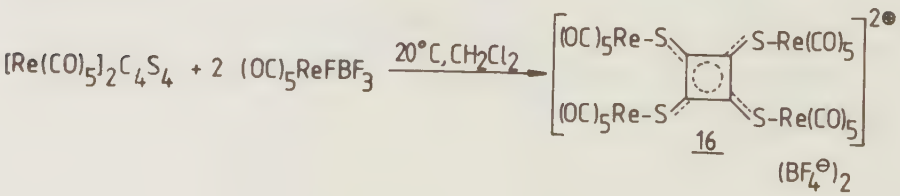
15

Die Rheniumverbindung liegt in wässrigem Milieu als gut wasserlösliches $[Re(CO)_5OH_2]^+BF_4^-$ vor, das mit dem ebenfalls gut in Wasser löslichen Dikaliumtetrathioquadratat sofort einen hellroten Niederschlag ergibt. Dieser ist bereits nahezu analysenrein. Durch Mitteldruckchromatographie mit Methylenchlorid/Hexan (1:1) an Kieselgel 60 lassen sich geringe Mengen von Nebenprodukten nachweisen, bei denen es sich vermutlich um die Verbindungen mit 3 bzw. 4 Rhenium-Einheiten pro C_4S_4 handelt.

15 ist relativ stabil an Luft. Nach längerem Stehen tritt eine Farbveränderung von hellrot nach dunkelrot auf.

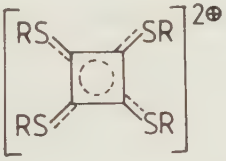
Die Molmassenbestimmung in Aceton ergab einen Wert von 861 für 15 (ber. 829).

15 reagiert mit weiterem $Re(CO)_5FBF_3$ zum zweifach positiv geladenen Komplex 16:

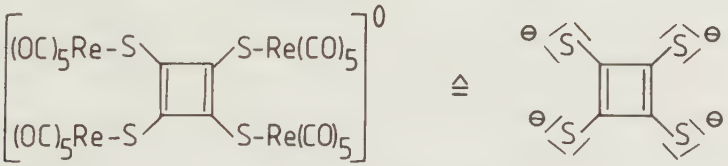


16

Diese Reaktion muß im Gegensatz zur Darstellung von 15 heterogen in Methylenchlorid durchgeführt werden, da sich das $Re(CO)_5FBF_3$ in Wasser allmählich zersetzt.
16 ist das erste Beispiel für eine Verbindung vom Typ



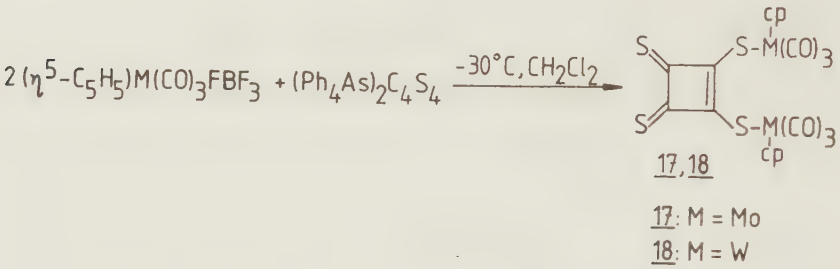
Bisher wurde nur von G. Seitz eine ähnliche organische Verbindung $C_4(SCH_3)_4^{2+}$ postuliert, die sich einer Isolierung entzog [49]. Ein solches Cyclobutendiyliumsalz sollte als planares 2π-System aromatische Eigenschaften zeigen. Interessant wäre in diesem Zusammenhang auch die Reduktion zum entsprechenden 4π-Antiaromaten:



Durch polarographische Reduktion von Tetrathioquadratat wurde ein Hinweis auf die Existenz des $C_4S_4^{4-}$-Ions erhalten [12]. Durch Koordination der $Re(CO)_5$-Gruppe an die vier Schwefelatome erscheint eine Stabilisierung des Cyclobutadienderivats möglich. Die Reduktion von 16 mit Natriumamalgam vollzieht

sich jedoch unter Bildung des $Re(CO)_5^-$-Anions, das nach Alkylierung mit Methyliodid als $Re(CO)_5CH_3$ nachgewiesen werden konnte.

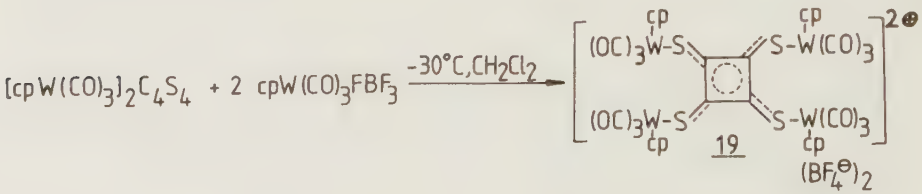
Ähnlich wie das Kation $Re(CO)_5^+$ reagieren auch die metallorganischen Lewis-Säuren $(C_5H_5)Mo(CO)_3^+$ und $(C_5H_5)W(CO)_3^+$. Diese werden in situ aus $(C_5H_5)M(CO)_3H$ (M = Mo,W) und $(CH_3)_3C^+BF_4^-$ dargestellt und mit dem Tetraphenylarsoniumsalz des Tetrathioquadratats in wasserfreiem Medium umgesetzt.



17, 18

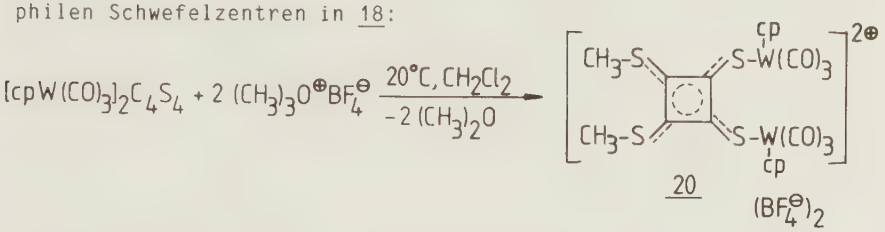
17: M = Mo
18: M = W

Auch hier entsteht zuerst das neutrale Reaktionsprodukt 17 bzw. 18. Im Falle des Komplexes 18 konnten zwei weitere Kationen angelagert werden:



19

Ebenso gelang eine Alkylierung an den beiden freien, elektrophilen Schwefelzentren in 18:



Mit 17 konnten diese Reaktionen nicht beobachtet werden.
Die Komplexe 17 und 18 lassen sich durch MPLC von einer Reihe entstandener Nebenprodukte reinigen (wahrscheinlich drei- bzw. vierfach S-metallierte Tetrathioquadratate).

1.3.2. Spektroskopische Daten der carbonylhaltigen Tetrathioquadratat-Komplexe 15 - 20

Die IR-Spektren der Rheniumcarbonylverbindungen in Chloroform zeigen das erwartete typische Bandenmuster der Pentacarbonylgruppe. In KBr treten zusätzlich als Folge von Kristalleffekten mehrere CO-Banden auf.
In 15 spaltet das ν(C=C=S)-Bandensystem wieder in mehrere Einzelbanden auf. Demgegenüber liegt im vierfach metallierten Produkt 16 nur eine intensive Bande bei 1250 cm^{-1} vor. Dieser Befund ist wegen der höheren Symmetrie von 16 zu erwarten. Zugleich zeigt das kationische 16 das Bandenmuster für unkoordiniertes BF_4^- im Bereich von 1000 - 1100 cm^{-1}.
Die Molybdän- und Wolframverbindungen 17 - 20 zeigen im IR-

Spektrum deutlich das erwartete Tricarbonyl-Muster für die CO-Schwingungen. Im Spektrum von 17 tritt bei 1870 cm^{-1} zusätzlich eine Bande auf, die wahrscheinlich von einem nicht näher charakterisierten Zersetzungsprodukt herrührt. Die ν(C≡C≡S)-Schwingung liegt in 17 bei 1138 / 1235 cm^{-1}, in 18 bei 1137/1230 cm^{-1}.

Von 17 und 18 konnten ^{1}H-NMR-Spektren aufgenommen werden. Diese zeigen jeweils ein intensives Signal der C_5H_5-Gruppe (Tab. 7). In 17 tritt zusätzlich ein Signal bei 5,50 ppm auf (Zersetzungsprodukt).

17 und 18 sind in Lösung tiefrot gefärbt, $(Ph_4As)_2C_4S_4$ dagegen löst sich mit kräftig gelber Farbe. Durch die Addition von $(C_5H_5)M(CO)_3^+$ erfolgt also eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums [50].

Das bei der Chromatographie von 17 auftretende blaue Nebenprodukt mit CO-Banden bei 1859, 1946 und 1976 cm^{-1} [50] entsteht auch bei der direkten Umsetzung von $K_2C_4S_4$ mit $(\pi$-$C_5H_5)Mo(CO)_3Cl$. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um eine CO-verbrückte Verbindung, deren Struktur leider nicht festgelegt werden konnte.

Im Komplex 19 treten nur wenige IR-Banden auf: das typische Tricarbonyl-Bandenmuster (2044, 1960 und 1938 cm^{-1}), die intensive, in mehrere Einzelbanden aufgespaltene ν(C≡C≡S) - Schwingung, die C_5H_5-Bande im Aromatenbereich und schließ-

Tab. 6 Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Komplexe 15 bis 20

Verbindung	ν(C=C=S)	ν(C-S)	Weitere Banden
$[Re(CO)_5]_2C_4S_4$ (15)[a]	1255 st,1243 st, 1231 st	769 m	2151 st,2089 m,2062 sh,2052 sst,b, 2035 sst,2018 sst,1976 sst[a] 2148 m,2088,2049 sst,2004 st[b]
$[Re(CO)_5]_4(C_4S_4)(BF_4)$ (16)[c]	1287 sh,1243 sst,b, 1205 sh	760 m	2158 st,2095 sh,2066 sst,2056 sst, 2026 sst[e]
$[cp(CO)_3Mo]_2C_4S_4$ (17)[a]	1235 sst,1138 m	-	2043 st,1955 sst,b,1870 m,b,[a] 2050 st,1980 st,1965 st,1880 b[d]
$[cp(CO)_3W]_2C_4S_4$ (18)	1230 sst,b,1148 m[a] 1230 sst,1137 m[d]	-	2047 st,1964 st,1938 sst [a] 2047 st,1965 st,1948 sst [d]
$[cp(CO)_3W]_4(C_4S_4)(BF_4)_2$ (19)[a]	1231 sst	-	2044 st,1960 sh,1938 sst,b,
$Me_2[cp(CO)_3W]_2(C_4S_4)(BF_4)_2$ (20)[a]	1248 m,b	-	3105 m(ν(C-H)),2039 st,1947 sst, 1060 sst,b(ν(B-F))

a) In KBr b) In $CHCl_3$ c) In Nujol d) In CH_2Cl_2 e) In Nitromethan

lich die $\nu(BF_4)$-Absorption von unkoordiniertem BF_4^-. Diese Strukturelemente sind auch im Komplex 20 erkennbar.

Tab. 7 NMR-Daten der Verbindungen 17 und 18

Verbindung	^{1}H-NMR[a] δ(ppm)	^{13}C-NMR[b] δ(ppm)
$[cp(CO)_3Mo]_2C_4S_4$ (17)	5,74 s cp 5,50 c)cp	-
$[cp(CO)_3W]_2C_4S_4$(18)	5,86 s cp	96,2 cp

a) In CD_2Cl_2(=5,33 ppm)

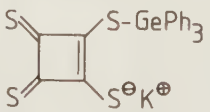
b) In CD_2Cl_2(=54,2 ppm)

c) Zersetzungsprodukt

1.3.3. Umsetzung von Dikaliumtetrathioquadratat mit Ph_3GeBr

$K_2C_4S_4$ reagiert mit Triphenylgermaniumbromid zur einfach metallierten Verbindung 21:

$$Ph_3GeBr + K_2C_4S_4 \cdot H_2O \xrightarrow[-KBr]{20°C,\,THF}$$



21

Die zweifach metallierte Verbindung $Ph_3Ge(C_4S_4)GePh_3$ ließ sich nicht isolieren.

1.3.4. Umsetzung von Dikaliumtetrathioquadratat mit Cobaloximen

Auch die Cobaloximgruppe läßt sich an die Schwefelatome des Tetrathioquadratats addieren, wobei Komplexe mit zwei und vier Cobaloximeinheiten pro C_4S_4-Einheit isoliert werden konnten:

$$2\,ClCoL_2py + K_2C_4S_4\cdot H_2O \xrightarrow[-2\,KCl]{20°C,\,THF} \underset{\underline{22}}{(CoL_2py)_2C_4S_4}$$

$$4\,ClCoL_2PPh_3 + K_2C_4S_4\cdot H_2O \xrightarrow[-2\,KCl]{20°C,\,THF} \underset{\underline{23}}{[(CoL_2PPh_3)_4C_4S_4]^{2\oplus}\,(Cl^{\ominus})_2}$$

L_2 = (diacetyldioximat)$_2$

Die Verbindungen 22 und 23 fallen als hellbraune, flockige Niederschläge aus.

1.3.5. Spektroskopische Eigenschaften der Komplexe 21 bis 23

Das IR-Spektrum von 22 zeigt die für Cobaloxime erwarteten Banden. Gegenüber dem freien Cobaloxim tritt nur eine unwesentliche Verschiebung der IR-Absorptionen auf. Lediglich unterhalb 400 cm^{-1} ist eine Veränderung zu beobachten: eine relativ intensive Bande verschwindet, dafür tritt bei 348 cm^{-1} eine schwache zusätzliche Schwingung auf. Die

ν(C=C=S)-Bande liegt bei etwas höheren Frequenzen als im freien Tetrathioquadratat; sie ist in eine intensive Doppelbande aufgespalten.

Auch die IR-Banden von 23 entsprechen der Erwartung. Stärkere Unterschiede zum freien Cobaloxim treten auch hier erst unterhalb 500 cm^{-1} auf. Bei 343 cm^{-1} ist erneut eine schwache Bande wie in 22 zu sehen. Die schwache Aufspaltung der ν(C=C=S)-Schwingung bestätigt eine hochsymmetrische Struktur.

Tab. 8 Charakteristische IR-Absorptionen der Komplexe 21 - 23 (fest in Nujol) (cm^{-1})

Verbindung	ν(C=C=S)	ν(C-S)	Weitere Banden
21	1274 sst, 1235 sst, 1208 sst	755 m	
22	1264 st, 1240 st	764 m	
23	1266 m, 1236 st, 1224 sh	742 st	230

1.4. Ein Addukt von Triphenylphosphinoxid mit Diacetyldioxim und Wasser

Beim Versuch, 23 durch die übliche "Eintopfreaktion" aus Kobalt(II)-Acetat, Diacetyldioxim, Triphenylphosphin und $K_2C_4S_4$ in Methanol herzustellen, entstand überraschenderweise neben $[CoC_4S_4]_x$ eine polymere Additionsverbindung $2Ph_3PO \cdot$Diacetyldioxim$\cdot 2H_2O$ (24).

Dieses Produkt fiel beim Stehenlassen der Reaktionsmischung nach Abtrennung von $[CoC_4S_4]_x$ in Form von gut ausgebildeten, hellbraunen Kristallen an. 24 entsteht nur unter den genannten Bedingungen. Setzt man Diacetyldioxim mit Triphenylphosphin allein um, so bleibt das Reaktionsgemisch auch nach stundenlangem Einleiten von Sauerstoff unverändert. Das IR-Spektrum zeigt nur die Banden der Edukte. Auch nach Zusatz von Kobalt(II)-Acetat bildet sich 24 nicht. Eine Oxidation von Triphenylphosphin zum entsprechenden Phosphinoxid gelingt nur nach Zusatz von Tetrathioquadratat.

Die Reaktion läuft wahrscheinlich über das Triphenylphosphinsulfid, das sich aus $K_2C_4S_4$ und Triphenylphosphin bilden kann. Dieses wird dann hydrolysiert zum Triphenylphosphinoxid. Tetrathioquadratat im Überschuß bindet dabei das Kobalt(II). Die Reaktion von Tetrathioquadratat mit PPh_3 zum Triphenylphosphinsulfid verläuft wahrscheinlich über freie Sulfidionen, die durch Hydrolyse des $C_4S_4^{2-}$ in Lösung entstehen.

Eine Reihe von Additionsverbindungen von Triphenylphosphinoxid mit Säuren wurde beschrieben:
$(OPPh_3)_2 \cdot H_2O_2$ [52], $OPPh_3 \cdot HF$ [53], $OPPh_3 \cdot HCl$ [54], $(OPPh_3)_2 \cdot H_2O \cdot HBr$ [55], $2\ OPPh_3 \cdot (COOH)_2$ [56].
In allen diesen Systemen treten Wasserstoffbrücken auf. Die Stärke dieser H-Brücken ist je nach der Acidität des Reaktionspartners verschieden.

Tab. 9 Länge von Wasserstoffbrückenbindungen in Addukten von Triphenylphosphinoxid mit verschiedenen Säuren HX [52-56]

HX	Länge der Wasserstoffbrücken(pm)
HF	O---H---F 238 O---H 142 H---F 100
HCl	O—H 112 H---Cl 163
HBr	Br---H---O (H_2O) 308 O---H---O (H_2O) 247/240
H_2O_2	O---H---O 276
$(HCOO)_2$	O---H---O 255
24	O_1---H---O (H_2O) 281 O_2---H---O (H_2O) 273

24 erweitert diese Reihe um ein weiteres Beispiel.
Abb. 2 zeigt die Röntgenstruktur von 24.

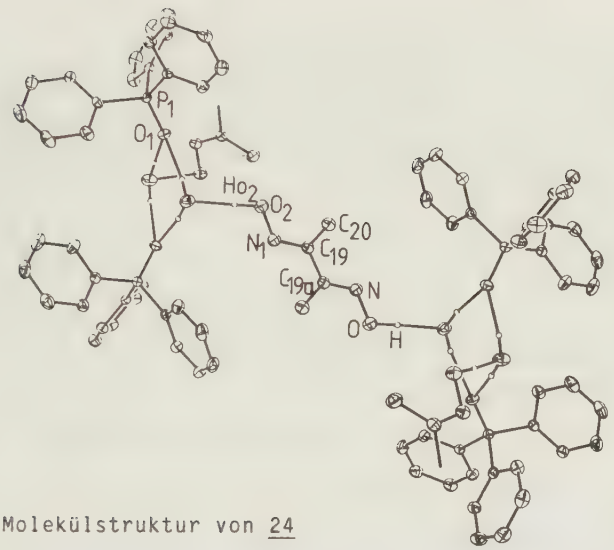


Abb. 2: Molekülstruktur von 24

Kristallographische Daten für 24

a = 2360,1 pm b = 855,4 pm c = 1964,5 pm

β = 107,37 Grad

Raumgruppe C 2/c

Tab. 10 Wichtige Bindungsabstände in 24 (in pm)

O_2 - Ho_2	101,5 (37)	P_1 - O_1	149,6 (2)
N_1 - C_{19}	128,3 (4)	O_2 - N_1	140,9 (3)
C_{19} - C_{19a}	148,4 (5)	C_{19} - C_{20}	149,8 (4)

Tab. 11 Wichtige Bindungswinkel in 24 (in Grad)

$C_{12} - P_1 - O_1$	111,9 (1)	$C_{20} - C_{19} - C_{19a}$	120,0 (3)
$Ho_2 - O_2 - N_1$	106,9 (18)	$O_2 - N_1 - C_{19}$	111,6 (2)
$N_1 - C_{19} - C_{20}$	124,6 (3)	$N_1 - C_{19} - C_{19a}$	115,4 (3)

An jedes der beiden Wassermoleküle sind über Wasserstoffbrücken zwei Triphenylphosphinoxid- und ein Diacetyldioxim- Molekül gebunden. Damit resultiert eine polymere Kettenstruktur (siehe Abb. 2). Die Länge der Wasserstoffbrücken beträgt in 24 175 bzw. 192 pm. Diese Werte entsprechen in etwa denen im Addukt $(OPPh_3)_2 \cdot H_2O_2$. Beim HF-Addukt ist demgegenüber eine starke Verkürzung der O-H-F-Brücke festzustellen. Auch die Addukte mit HBr und Oxalsäure zeigen deutlich kürzere H-Brücken.

IR-Spektrum von 24

Im IR-Spektrum treten als intensive Banden die von Diacetyldioxim und Triphenylphosphin auf. Eine relativ scharfe OH-Bande wird bei 1651 cm^{-1} gefunden (O-H-def.); die intensive ν(O-H)-Schwingung liegt bei 3405 cm^{-1}. Die ν(P=O)-Bande von $OPPh_3$ wird von 1190 cm^{-1} (freies $OPPh_3$) nach 1170 und 1157 cm^{-1} verschoben; diese Verschiebung beruht auf einer Bindungsaufweitung der P-O-Bindung durch die Wasserstoffbrücke[53]. Eine ähnliche Bindungsaufweitung wurde auch bei anderen $OPPh_3$-Addukten beobachtet[54,55].

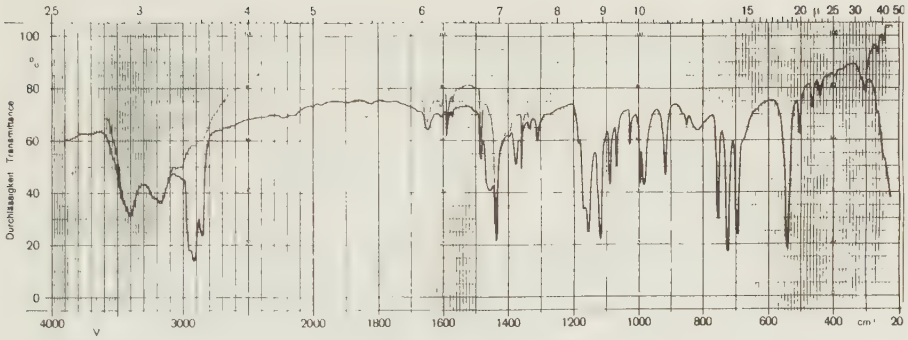


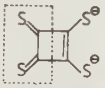
Abb. 3 IR-Spektrum von 24 in Nujol

Versuche zum Redoxverhalten des freien Tetrathioquadratat-Ions

Die Reduktion des Tetrathioquadratat-Dianions zum Tetraanion mit nachfolgender Alkylierung sollte zu einem Cyclobutadienderivat führen. Dieses könnte aufgrund von push-pull-Effekten durch die vier Alkylthiogruppen stabilisiert werden. Die SR-Gruppe kann sowohl als Donor wie auch als Akzeptor wirken[57]. Versuche, durch Reduktion von $K_2C_4S_4$ bzw. $(n\text{-}Bu_4N)_2C_4S_4$ mit Kalium und anschließende Methylierung das Cyclobutadienderivat $(MeS)_4C_4$ darzustellen, führten nur zu luftempfindlichen, nicht näher charakterisierbaren Produktgemischen. Als Nebenprodukt entsteht Dimethylsulfid.
Das Tetrathioquadratat-Dianion läßt sich relativ leicht oxidieren. Mit Kaliumhexachloroplatinat, verd. Wasserstoffperoxid oder rotem Blutlaugensalz tritt in wässriger Lösung ein Farbumschlag von gelb nach tiefrot auf. Es gelang bisher nicht, die Oxidationsprodukte des Tetrathioquadratats zu identifizieren. Bei der Reaktion entstehen wahrscheinlich Gemische verschiedener Oxidationsprodukte; denkbar sind Disulfide (evtl. Polymere; die Farbvertiefung deutet auf eine verlängerte Kette hin) oder Sulfonsäuren.

Cycloadditions-Versuche mit Tetrathioquadratat

Das Tetrathioquadratat-Dianion läßt sich als konjugiertes Dien-System formulieren:



Dieses sollte zur Diels-Alder-Reaktion mit C-C-Mehrfachbindungen befähigt sein. Setzt man Tetrathioquadratat mit Acetylenderivaten wie z.B. Acetylendicarbonsäuredimethylester um, so beobachtet man eine sofort eintretende Farbvertiefung nach rotbraun. Das Produkt ist fällbar mit Pentan. Im IR-Spektrum tritt die typische $\tilde{\nu}$(C=O)-Valenzschwingung der Estergruppe bei 1729 cm^{-1} auf. Die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes konnte bisher noch nicht aufgeklärt werden.

2. Photokatalytische Wasserzersetzung mit schwefelhaltigen Katalysatoren

2.1. Einleitung

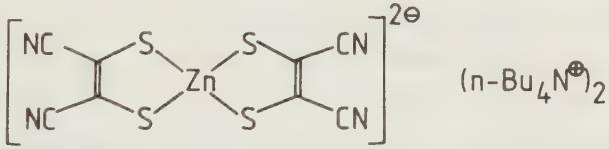
Die Energiegewinnung aus Sonnenlicht ist ein interessantes Projekt sowohl auf wissenschaftlichem wie technischem Gebiet. Neben der Ausnutzung der Sonnenwärme und der Verwendung von Solarzellen bietet sich die photokatalytische Spaltung von Wasser an. Der entstehende Wasserstoff läßt sich als hochwertiger Energieträger zur Entlastung der natürlichen Rohstoffvorräte nutzen. Interessant ist vor allem der direkte Einsatz des sichtbaren Sonnenlichtes zur Wasserzersetzung[95].

Diese Technologie steht erst am Anfang ihrer Entwicklung. Einige grundlegende Aspekte sind jedoch bereits weitgehend, vor allem durch die Arbeiten von M. Grätzel et al.[81] geklärt. Allerdings ist insgesamt fraglich, ob eine photokatalytische Methode für eine technische Anwendung zur Wasserstoffgewinnung interessant ist.

Eine Wasserzersetzung in homogener Lösung kann nur in Gegenwart eines (milden) Reduktionsmittels und eines Photokatalysators stattfinden. Im allgemeinen ist zur Katalyse ein 3-Komponenten-System nötig:

1. Der sog. Photosensitizer, z. B. $Ru(bipy)_3^{2+}$;
2. Ein Elektronenüberträger, z. B. Methylviologen;
3. Ein Redoxkatalysator, z. B. kolloidales Platin.

Die Komponenten 2 und 3 können entfallen; allerdings nimmt in diesem Falle die katalytische Aktivität des Systems ab[74].
Als milde Reduktionsmittel wurden verwendet: EDTA, SCN^-, Triethylamin, Triethanolamin, Cystein, Ascorbinsäure, org. Thiole, Na_2S etc.[75].
Neben der Verwendung von Edelmetallclustern auf TiO_2-Trägern sowie dem cyclischen Redoxsystem aus $Ru(bipy)_3^{2+/3+}$, Platin, RuO_2 und Methylviologen von M. Grätzel[89] wird die Anwendung von schwefelhaltigen Verbindungen in der photokatalytischen Wasserzersetzung diskutiert.
Außer (evtl. mit RuO_2 dotiertem) Cadmiumsulfid[76, 79, 80] wurden auch Zinkdithiolene als Katalysatoren eingesetzt[74, 77]:



Dieser Komplex wird durch ultraviolettes Licht zersetzt; das entstehende Zinksulfid wurde als eigentlicher Photokatalysator erkannt[77].

2.2. Tetrathioquadratathaltige Verbindungen als Katalysatoren

Die strukturelle Verwandtschaft mit der Zink-Dithiolat-Verbindung legte nahe, eine Eignung des polymeren $(ZnC_4S_4)_x$ als Photokatalysator zu überprüfen.
Wie Kisch et al.[77, 78] untersuchten wir zunächst das System

Zink-Dithiolat(in diesem Fall$(ZnC_4S_4)_x$)/THF/Wasser. Hierbei war mit gealtertem $(ZnC_4S_4)_x$ keine Wasserstoffentwicklung zu beobachten. Dagegen führte der Einsatz eines in situ aus $ZnCl_2$ und $K_2C_4S_4$ erhaltenen Komplexes in THF/Wasser zum Erfolg (siehe Tab. 12).

Auch Dikaliumtetrathioquadratat allein wirkte als brauchbarer Photokatalysator. Die Ausbeuten an Wasserstoff blieben jedoch deutlich hinter den von Kisch gefundenen zurück. Die von Hubesch et al.[79] beobachteten Ausbeuten wurden jedoch bei weitem übertroffen.

Der Austausch von THF gegen 2,5-Dihydrofuran als Reduktionsmittel brachte eine starke Abnahme der Wasserstoffausbeute mit $K_2C_4S_4$ als alleinigem Katalysator, die sich jedoch durch Zusatz von $ZnCl_2$ stark steigern ließ. Nach einer dreistündigen Induktionszeit betrug die Ausbeute durchschnittlich ca.305 ml Wasserstoff pro mmol Katalysator und Stunde. Bis zum Abbruch der Reaktion nach 24 Stunden (die Aktivität war erst auf 3 - 4 ml H_2/h abgesunken) waren bereits 520 ml Wasserstoff entstanden. Die nötige Katalysatormenge beträgt dabei nur 0,04 mmol. Wegen der großen Menge konnte der Wasserstoff hier direkt durch die Knallgasprobe nachgewiesen werden.

Denkbar ist ein Mechanismus, wobei eine Hydrolyse des $C_4S_4^{2-}$ zu Produkten vom Typ $(C_4S_{4-n}O_n)^{2-}$ und H_2S führt. Diese Hydrolyse ist schwermetallkatalysiert; der Einfluß des Zinkchlorids auf

die Reaktion wäre damit erklärt. Schwefelwasserstoff ist der eigentliche Katalysator, der photochemisch in Wasserstoff und Schwefel gespalten wird; Schwefel liefert mit Reduktionsmitteln wieder H_2S:

$$C_4S_4^{2\ominus} + H_2O \longrightarrow C_4S_3O^{2\ominus} + H_2S \quad \text{etc.}$$

$$H_2S \xrightarrow{h\nu} H_2\uparrow + \frac{1}{8}S_8$$

$$\frac{1}{8}S_8 + 2H^{\oplus} + 2e^{\ominus} \longrightarrow H_2S$$

In der Literatur wird die photokatalytische Zersetzung von H_2S erwähnt[76]. Vorgegebene Mengen Schwefelwasserstoff wurden photochemisch in hoher Ausbeute in Wasserstoff und elementaren Schwefel gespalten. Die Wasserstoffproduktion endet allerdings hier nach dem Verbrauch des vorgegebenen Schwefelwasserstoffs.
Eine solche Reaktion kann in unserem Reaktionssystem ausgeschlossen werden, da die Wasserstoffausbeute die theoretisch anfallende H_2S-Menge bei weitem übersteigt. Ein H_2S-Geruch ist nicht wahrnehmbar.

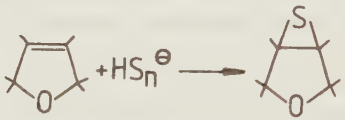
2.3. Polysulfid als Photokatalysator

Die Rolle des Schwefelwasserstoffs als eigentlicher Katalysator bei der Wasserzersetzung in Gegenwart milder Reduktionsmittel ließ die Eignung des bedeutend preiswerteren Natriumpolysulfids als Redoxkatalysator als aussichtsreich erscheinen. Hier sind folgende Reaktionsschritte denkbar:

$$2\,HS_n^{\ominus} \xrightarrow{h\nu} 2\,S_n + H_2^{\uparrow}$$

$$2\,S_n + 2\,H^{\oplus} + 4\,e^{\ominus} \longrightarrow 2\,HS_n^{\ominus}$$

Besonders einfach erhält man polysulfidhaltige Lösungen durch Lösen von elementarem Schwefel in Natronlauge[96].
Tatsächlich erwies sich das System Polysulfid/THF/Wasser als deutlich aktiv (siehe Tab. 13). Eine Erhöhung der Wasserstoffausbeute durch Ersatz des THF durch 2,5-Dihydrofuran erwies sich als unmöglich, da Polysulfid mit 2,5-DHF unter Bildung übelriechender Additionsprodukte abreagiert. Diese zeigen keine katalytische Aktivität mehr.



Wahrscheinlich kommt es zur Bildung von Episulfiden. Auf eine Untersuchung der Additionsprodukte wurden wegen der starken Geruchsbelästigung verzichtet.
2,5-DHF konnte jedoch mit Tetrathioquadratat als Reduktionsmittel eingesetzt werden.

2.4. Untersuchung verschiedener Reduktionsmittel bei der photokatalytischen Wasserzersetzung

Außer Tetrahydrofuran und 2,5-Dihydrofuran wurden auch andere Elektronendonoren einer Untersuchung unterzogen.

Amine wie n-Butylamin und Tris(2-hydroxyethyl)amin erwiesen sich als Reduktionsmittel gut geeignet. Die Oxidation des Triethanolamin führt über eine Radikalreaktion zum Immoniumkation $R_2N{=}CH{-}CH_2{-}OH^+$, das zu den Produkten R_2NH und $O{=}CH{-}CH_2{-}OH$ hydrolysiert wird[90].

Auch EDTA erweist sich als guter Elektronendonor. Hierbei kann nur das Tetranatriumsalz eingesetzt werden, um eine Protonierung des Polysulfides bzw. Tetrathioquadratats durch das stark sauere EDTA zu vermeiden.

Neben den Aminen erwies sich Dithionit als geeignetes Reduktionsmittel. Die Ausbeuten an Wasserstoff bewegen sich in allen Fällen im selben Bereich.

Trotz entsprechender Literaturangaben waren Versuche mit Natriumascorbat[81], Natriumthiosulfat oder Glucose[79, 84] erfolglos. Thiosulfat wird nach Literaturangaben[83] photochemisch reduziert.

2.5. Versuche zur Steigerung der Wasserstoffausbeute durch Zusatz von "Photosensitizern" bzw. von TiO_2

Versuche, die Wasserstoffausbeute durch Verwendung von "Photosensitizern", wie z. B. Acridingelb, zu steigern, blieben ohne Erfolg. Die Ausbeute ging sogar deutlich zurück. Dies ist wahrscheinlich auf Fluoreszenzphänomene des Acridingelb zurückzuführen. Die kurzwellige UV-Strahlung des Quecksilberhochdruckbrenners wird in energiearme, langwellige Strahlung umgewandelt.

Auch die Verwendung von Titandioxid brachte nur eine Verminderung der Wasserstoffausbeute mit sich. Titandioxid sollte durch seine Halbleitereigenschaften die Bildung von Elektron-Lochpaaren begünstigen, die bei Redoxvorgängen eine wichtige Rolle spielen[85-88].

$$TiO_2 \xrightarrow{h\nu} e^{\ominus} + hole^{\oplus}$$

$$2e^{\ominus} + 2H^{\oplus}(ads.) \longrightarrow 2H^{*}(ads.) \longrightarrow H_2(aq.)$$

$$2\,hole^{\oplus} + 2\,OH^{\ominus}(ads.) \longrightarrow 2\,OH^{*}(ads.) \longrightarrow H_2O + \tfrac{1}{2}O_2(aq.)$$

Titandioxid adsorbiert Wasser unter Aufspaltung in Protonen und Hydroxylionen, was offenbar durch die hohe Dielektrizitätskonstante von TiO_2 begünstigt wird[92, 93]. Die H^+- und OH^--Ionen besitzen an der Oberfläche der Titandioxid-Kristallite eine hohe Beweglichkeit, was für die Wanderung an der Oberfläche zur Phasengrenze Photoleiter/Katalysator nötig ist[94]. TiO_2 ist allen anderen bekannten Photoleitern deshalb überlegen, weil es die Fähigkeit besitzt, adsorbiertes Wasser praktisch vollständig zu dissoziieren[86].

Dieser Effekt wird durch eine Beschichtung der TiO_2-Oberfläche mit Platin gesteigert. Platindotiertes Titandioxid kann jedoch in Gegenwart schwefelhaltiger Katalysatoren nicht verwendet werden, da kolloidales Platin durch Sulfidionen sehr leicht vergiftet wird[82].

2.6. Zeitlicher Verlauf der Wasserstoffentwicklung

Im Zuge der Reaktion vermindert sich die Wasserstoffentwicklung langsam; sie ist im allgemeinen nach ca. 24 Stunden beendet. Bei einzelnen Systemen dauert die Aktivität noch länger an, allerdings mit sehr geringen Ausbeuten (nur noch 1 - 2 ml/h statt bis zu 20 ml/h).

Zugleich tritt sowohl mit $K_2C_4S_4$ als auch mit Polysulfid langsam eine Entfärbung der tiefgelben Reaktionslösungen ein. Bei Verwendung von Natriumpolysulfid erfolgt zugleich eine Ausscheidung von kolloidalem Schwefel.

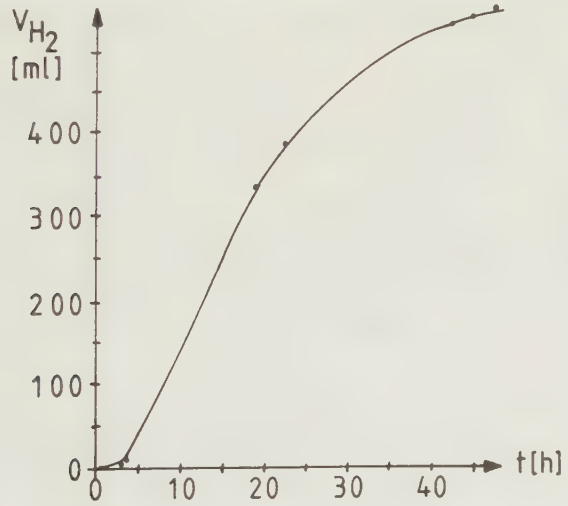


Abb. 4 Zeitlicher Verlauf der H_2-Produktion im System $ZnCl_2/K_2C_4S_4/2,5\text{-DHF}/H_2O$

2.7. Resultate und Ausblick

Die von Kisch gefundenen Gesamtausbeuten von 5 l H_2(entspr. 2000 mmol H_2/mmol Kat.) bei einer Lebensdauer von 4 bis 5 Tagen[74] lassen sich mit $K_2C_4S_4$/2,5-DHF nicht erreichen. Hier kommt man zu insgesamt ca. 500 ml H_2(entspr. 580 mmol H_2/mmol Kat.).

Bei unseren Versuchen handelt es sich außerdem um Reaktionen mit kurzwelliger UV-Strahlung. Technisch bedeutsam wäre eine Wasserzersetzung erst mit Hilfe von sichtbarem Licht.

Außerdem muß ein möglichst billiges Reduktionsmittel gefunden werden. THF, 2,5-DHF, EDTA etc. sind für eine industrielle Anwendung sicher nicht geeignet.

Ohne einen solchen Elektronendonor erfolgt keine Wasserstoffentwicklung. Bei der sogenannten "photokatalytischen Wasserzersetzung" handelt es sich ja eigentlich um eine photokatalysierte Oxidation eines (relativ teuren) Reduktionsmittels.

Eine echte Wasserspaltung ist die cyclische Reaktion nach Grätzel[81], bei der sowohl Wasserstoff als auch Sauerstoff entstehen.

Nach Überlegungen von Adamson ist jedoch kein einziges chemisches System in der Lage, Sonnenenergie effektiv in Arbeit umzuwandeln[91].

Tab. 12 Wasserstoffentwicklung in $C_4S_4^{2-}$-haltigen Systemen

Reaktionssystem	Versuchsdauer(h)	Gesamtausbeute H_2(ml)	Durchschnittl.Ausbeute H_2 (ml H_2/mmol Kat.·h)
ZnC_4S_4 0,02 mmol THF/H_2O 1:1	3	-	-
$K_2C_4S_4$ 0,03 mmol $ZnCl_2$ 0,03 mmol THF/H_2O 1:2	93,3	87,5	33,5
$K_2C_4S_4$ 0,04 mmol $ZnCl_2$ 0,06 mmol 2,5-DHF/H_2O 1:1	42,5	520	305,9
$K_2C_4S_4$ 0,04 mmol THF/H_2O 1:1	22	60	68,2
$K_2C_4S_4$ 0,04 mmol 2,5-DHF/H_2O 1:1	3	3	25
$K_2C_4S_4$ 0,05 mmol 2,5-DHF/H_2O 1:1	18	20	22,2
THF/H_2O 1:1 (Vergleich)	4	-	-

Tab. 13 Wasserstoffentwicklung in polysulfidhaltigen Systemen

Reaktionssystem	Versuchsdauer(h)	Gesamtausbeute H_2(ml)	Durchschnittliche Ausbeute H_2 (ml H_2/mmol Kat.-h)
Na_2S_5 0,06 mmol THF/H_2O 1:1	18	53,5	49,5
Na_2S_5 0,12 mmol (aus S_8 und NaOH) THF/H_2O 1:1	5	20	33,3
Na_2S_5 0,04 mmol 2,5-DHF/H_2O 1:2 (Add.-Produkt)	4	-	-
Na_2S_5 0,04 mmol Glucose 11 mmol H_2O	4	-	-
Na_2S_5 0,04 mmol EDTA 5,4 mmol H_2O	4	-	-
nach NaOH-Zugabe (16 mmol)	28	70	62,5
Na_2S_5 0,04 mmol n-Butylamin 51 mmol H_2O	68,5	112	40,9
Na_2S_5 0,04 mmol Triethanolamin 38 mmol H_2O	16	20	31,3
Na_2S_5 0,04 mmol $Na_2S_2O_3$ 20 mmol H_2O	4	-	-

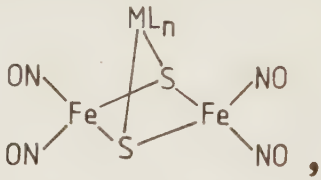
Tab. 13 Fortsetzung

Reaktionssystem	Versuchsdauer(h)	Gesamtausbeute H_2(ml)	Durchschnittliche Ausbeute H_2 (ml H_2/mmol Kat.·h)
Na_2S_5 0,04 mmol $Na_2S_2O_4$ 29 mmol H_2O	16	25	39,1
Na_2S_5 0,04 mmol Ascorbinsäure 28 mmol NaOH 35 mmol H_2O	4	-	-
Na_2S_5 0,04 mmol EDTA 5,4 mmol NaOH 16 mmol TiO_2 1,3 mmol H_2O	39,3	77	49,0
Na_2S_5 0,04 mmol EDTA 5,4 mmol NaOH 16 mmol Acridingelb 0,02 mmol H_2O	66	100	37,9
Na_2S_5 0,04 mmol H_2O (Vergleich)	4	-	-

3. Zur Chemie des Roten Roussinschen Salzes

3.1. Einleitung

Das Rote Roussinsche Salz, $Na_2[Fe_2S_2(NO)_4]$, wurde bereits 1858 beschrieben[97,100] und gehört somit zu den ersten bekannten Komplexen überhaupt. Wie das Tetrathioquadratat sollte es zur Ausbildung von Chelatkomplexen, entsprechend



befähigt sein. Die beiden nucleophilen Schwefelatome bieten sich zur Koordination mit elektrophilen Zentren an.
Während das chemische Verhalten der entsprechenden zweikernigen Carbonylverbindungen, des isoelektronischen Dianions $[(OC)_3FeS_2Fe(CO)_3]^{2-}$ sowie der Neutralverbindungen $Fe_2S_2(CO)_6$ und $Fe_2(SR)_2(CO)_6$, in der letzten Zeit eingehend untersucht wurde[102,122], ist über die Chemie der entsprechenden Nitrosylverbindungen nur wenig bekannt.
Nach einer Pause von über 50 Jahren kam es erst in letzter Zeit zu einer Art Renaissance der Chemie des Roten Roussinschen Salzes[103-105].

3.2. Darstellung und Reaktionen von $(Ph_4As)_2[(ON)_2FeS_2Fe(NO)_2]$ (25)

Das Natriumsalz $Na_2[Fe_2S_2(NO)_4]$ ist in wäßriger Lösung nur im stark Alkalischen stabil. Aus einer solchen Lösung läßt sich mit Tetraphenylarsoniumchlorid das im festen Zustand stabile, ockergelbe Salz $(Ph_4As)_2[Fe_2S_2(NO)_4]$ (25) fällen.

$$Na_2[(ON)_2FeS_2Fe(NO)_2] + 2\ Ph_4AsCl \xrightarrow[-\ 2\ NaCl]{20°C,\ H_2O} \underset{25}{\left[\begin{array}{c} ON \\ ON \end{array}\!\!>\!Fe\!<\!\begin{array}{c} S \\ S \end{array}\!>\!Fe\!<\!\begin{array}{c} NO \\ NO \end{array}\right]^{2\ominus}} \quad (Ph_4As^{\oplus})_2$$

25 löst sich wenig in THF(gelbe Lösung); in Methylenchlorid und Aceton tritt rasch Zersetzung unter H_2S-Entwicklung ein. In CH_2Cl_2 bildet sich $(Ph_4As)[Fe_4S_3(NO)_7]$.

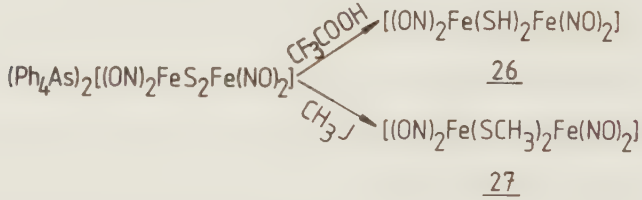
Das IR-Spektrum von 25 zeigt entsprechend D_{2h}-Symmetrie zwei NO-Valenzschwingungen bei 1617 und 1658 cm^{-1}. Überraschenderweise unterscheiden sich die beiden NO-Banden von 25 in ihrer Lage stark von denen des Natriumsalzes[106] (siehe Tab. 14). Eigentlich ist zu erwarten, daß die ν(N-O)-Schwingungen des weniger ionogen gebauten 25 bei höheren Wellenzahlen liegen. Die schwächere negative Ladung und damit gegenüber dem Natriumsalz schwächere π-Rückbindung sollte einen höheren Dreifachbindungscharakter der NO-Bindung zur Folge haben. Die beobachtete Änderung in der Lage der NO-Banden ist wahrscheinlich auf Kristallgittereffekte zurückzuführen.

IR-Lösungsspektren konnten wegen der geringen Löslichkeit in unpolaren Solventien bzw. der Instabilität von 25 in Aceton und Methylenchlorid nicht angefertigt werden.

25 zersetzt sich auch unter Luftabschluß in Methylenchlorid. Unter Gasentwicklung erfolgt eine Dunkelfärbung der Reaktionslösung, die nun zwei intensive ν(N-O)-Schwingungen bei 1710 und 1735 cm^{-1} zeigt($(Ph_4As)[Fe_4S_3(NO)_7]$).

3.2.1. Umsetzung von 25 mit Elektrophilen[105)]

Durch Umsetzung von 25 mit CF_3COOH oder HBF_4 in Pentan wird die "Säure" $[Fe_2(SH)_2(NO)_4]$ (26) erhalten, die auch direkt durch Ansäuern einer wäßrigen alkalischen Lösung des Roten Roussinschen Natriumsalzes entsteht. Es bildet sich dabei nicht, wie früher angenommen wurde, das H-freie $Fe_2S_2(NO)_4$[111)]. Die Bildung der "Säure" des Roten Roussinschen Salzes wurde qualitativ bereits von Pawel[98)] beschrieben.



Die Ausbeute an 26 ist nur gering (10-20 %). Hauptprodukt ist stets das stabilere Salz $(Ph_4As)[Fe_4S_3(NO)_7]$ [113)]. Die Bildung dieser Verbindung ist gemäß

$$4\ Fe_2(SH)_2(NO)_4 \xrightarrow{-2H^{\oplus}} 2\ Fe_4S_3(NO)_7^{\ominus} + N_2O + 2\ H_2S + H_2O$$

verständlich.

Aus 25 kann durch Alkylierung mit Methyljodid der Methylester des Roten Roussinschen Salzes (27) erhalten werden. Diese Reaktion kann ebenfalls in Pentan durchgeführt werden, in dem 25 sich bereits merklich löst.

3.2.2. Spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen 26 und 27

Die SH-verbrückte Verbindung 26 zeigt im IR-Spektrum nur eine ν(S-H)-Bande; 27 weist im ^{1}H-NMR-Spektrum nur ein Methylsignal ($\delta(SCH_3)$=2,83 ppm in $CDCl_3$) auf. In beiden Fällen liegt somit von den möglichen syn- und anti-Isomeren (syn-und anti-Stellung der SR-Gruppen) nur eines vor. Bei der entsprechenden Carbonylverbindung $Fe_2(SH)_2(CO)_6$ treten dagegen drei Isomere auf [102a].

Im Anion $[Fe_2S_2(NO)_4]^{2-}$ und in den Neutralverbindungen 26 und 27 mit tetraedrischer Umgebung der Eisenatome ist eine Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen den Fe-Atomen anzunehmen.

Tab. 14 Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Verbindungen 25 - 27

Verbindung	ν(N-O)	weitere Banden
25	1617,1658[a]	
26	1742,1780[a]	2546(ν(S-H)),800(δ(S-H))[a]
	1766,1796[d]	350(ν(Fe-S))[b]
27	1725,1755[a]	2925,2960(ν(C-H)),1419($\delta_{as}(CH_3)$),
	1755,1778[c]	1307($\delta_s(CH_3)$),355(ν(Fe-S))

[a] In KBr [b] In Nujol [c] In Cyclohexan [d] In Pentan

Im Massenspektrum von 26 werden der Molekülpeak sowie alle Fragmente gefunden, die sich durch sukzessive Abspaltung der NO-Gruppen bilden können. Wie beim methylthioverbrückten Komplex 27 [112] treten auch die NO-freien Fragmente $Fe(SR)_2Fe$ und FeS_2Fe auf.

$$(ON)_2Fe(SH)_2Fe(NO)_2 \xrightarrow{-NO} \xrightarrow{-NO} \xrightarrow{-NO} \xrightarrow{-NO} Fe(SH)_2Fe \xrightarrow{-2H} FeS_2Fe \xrightarrow{-S} FeSFe$$

(m/e = 298) (178) (176) (144)

3.2.3. Umsetzung von 25 mit gasförmigem Chlorwasserstoff

Beim Versuch, 26 auch durch Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff in eine Suspension von 25 in Pentan zu erhalten, entsteht $(Ph_4As)\,[Fe(NO)_2Cl_2]$ (28), das bereits früher auf anderem Wege als $(Ph_3P)_2N^+$-Salz dargestellt wurde[114].

28 entsteht vermutlich gemäß

$$(Ph_4As)_2[(ON)_2FeS_2Fe(NO)_2] + 2\,HCl \longrightarrow Fe_2(SH)_2(NO)_4 + 2\,Ph_4AsCl$$

$$Fe_2(SH)_2(NO)_4 \xrightarrow{+2\,HCl;\ -2\,H_2S} 2\,(Ph_4As)[Fe(NO)_2Cl_2] \quad 28$$

In Lösung wandelt 28 sich langsam in $(Ph_4As)\,[Fe(NO)_3Cl]$ (29) um[114].

29 wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert[115]. Das $[Fe(NO)Cl_3]^-$-Anion bildet ein fast ideales Tetraeder mit dem Eisenatom der Oxidationsstufe +I im Zentrum (Abb. 6). Wie bei tetraedrischer Struktur mit d^7-Elektronenkonfiguration am Metall zu erwarten ist, wurde für $[Fe(NO)Cl_3]^-$ ein magnetisches Moment entsprechend drei ungepaarten Elektronen festgestellt[114].

Die Fe-N-O-Gruppe ist wie bei vielen Komplexen mit "NO^+-Liganden"[116] nahezu linear. Die Fe-N- und N-O-Abstände sind ähnlich groß wie in $[Fe(NO)_2I]_2$[117] und in $Fe(NO)_2(PPh_3)Cl$[118]. Die Fe-Cl-Abstände entsprechen dem Fe-Cl-Abstand in $Fe(NO)_2(PPh_3)Cl$[118]. Sie sind signifikant kürzer als die Fe-Cl-Abstände in $[FeCl_4]^{2-}$ (ca.230 pm)[119,120].

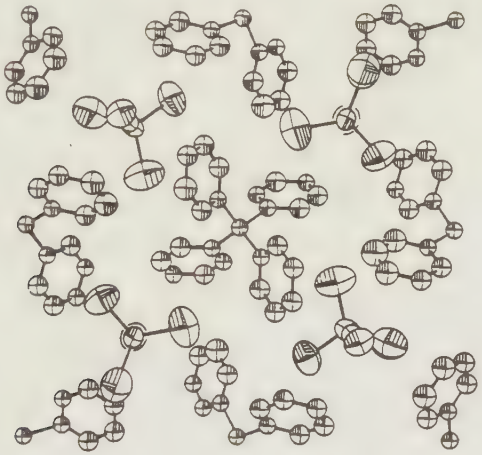


Abb. 5 Einheitszelle von $(Ph_4As)[Fe(NO)Cl_3]$.Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

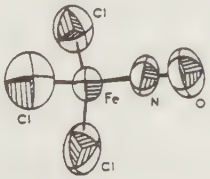


Abb. 6 Molekülstruktur von $[Fe(NO)Cl_3]^-$. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Kristallographische Daten für 29:

a = b = 1833,5(6) pm c = 750,7(2) pm

Raumgruppe $P\bar{4}$ tetragonal

Tab. 15 Wichtige Bindungsabstände in 29 (in pm)

Fe - Cl_1	222,4(7)	Fe - N_1	170(1)
Fe - Cl_2	225,8(7)	N_1 - O_1	112(2)
Fe - Cl_3	222,8(8)		

Tab. 16 Wichtige Bindungswinkel in 29 (in Grad)

Cl_1 - Fe - Cl_2	109,3(3)	Cl_2 - Fe - N_1	111,0(5)
Cl_1 - Fe - Cl_3	111,0(3)	Cl_3 - Fe - N_1	103,3(5)
Cl_1 - Fe - N_1	109,8(5)	O_1 - N_1 - Fe	177(1)
Cl_2 - Fe - Cl_3	112,4(3)		

Das Vorliegen von NO^+ wird bestätigt durch die Lage der N-O-Valenzschwingungen. Mit 1708 und 1778 cm^{-1} (in CH_2Cl_2) absorbieren sie für negativ geladene Nitrosylkomplexe bei relativ großen Wellenzahlen.

3.3. Umsetzung von $Fe_2S_2(CO)_6$ mit $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3H$

Ähnlich wie das Dianion $Fe_2S_2(CO)_6^{2-}$ kann auch die entsprechende Neutralverbindung $Fe_2S_2(CO)_6$ mit Metallkomplexen umgesetzt werden, z.B. gemäß

121)

$Fe_2S_2(CO)_6$ wurde bereits 1958 von W.Hieber und J.Gruber aus Tetracarbonylferrat und Polysulfid dargestellt[122]. Höhere Ausbeuten erhält man durch direkte Substitution von Carbonylliganden in Eisencarbonylen mit Schwefel[123].

Setzt man Dieisen(hexacarbonyl)disulfid mit dem Hydridkomplex $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3H$ um, so entstehen zwei verschiedene, kristalline Produkte: oktaedrische (30) und stäbchenförmige (31) Kristalle.

Folgende Verbindungen sind bekannt:

$(CH_3C_5H_4)_2Mo_2Fe_2(\mu_3\text{-}S)_2(CO)_6(\mu\text{-}CO)_2$[108] (A)

$(CH_3C_5H_4)_2Mo_2Fe_2(\mu_3\text{-}S)_2(CO)_6(\mu_3\text{-}CO)_2$[108] (B)

$(C_5H_5)_2Mo_2Fe_2(\mu_3\text{-}S)_2(CO)_6(\mu\text{-}CO)_2$[108] (C)

$(C_5H_5)_2Mo_2Fe_2(\mu_3\text{-}S)_2(CO)_6(\mu_3\text{-}CO)_2$[109] (D)

Die Komplexe A-D entstehen bei der Reaktion von $R_2Mo_2(CO)_4$ ($R=\eta^5\text{-}C_5H_5, \eta^5\text{-}CH_3C_5H_4$) mit Dieisen(hexacarbonyl)disulfid[108].

Die IR-Daten von 30 stimmen nahezu exakt mit denen von D überein. Das IR-Spektrum von 31 entspricht im Bandenmuster dem von A; allerdings sind die Schwingungen gegenüber dieser Verbindung nach höheren Frequenzen verschoben.

Tab. 17 Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Verbindungen 30 und 31[a)]

Verbindung	$\tilde{\nu}$(C≡O)
30	2042 st, 2016 st, 1982 st, 1975 st, 1958 st, 1925 sh, 1789 st
31	2022 st, 1985 st, 1961 st, 1816 m

a) In KBr

Die spektroskopischen Befunde deuten auf die Identität von 30 mit D und 31 mit C hin.

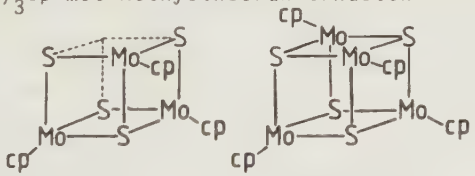
$$cpMo(CO)_3H + Fe_2S_2(CO)_6 \longrightarrow \underset{30}{cp_2Mo_2Fe_2(\mu_3\text{-}S)_2(CO)_6(\mu_3\text{-}CO)_2} + \underset{31}{cp_2Mo_2Fe_2(\mu_3\text{-}S)_2(CO)_6(\mu\text{-}CO)_2}$$

Die Strukturen von A [108)] und D [109)] wurden röntgenographisch bestimmt; die Struktur von C ist bisher unbekannt.
Daher wurde von 31 eine Röntgenstrukturanalyse versucht, die jedoch bisher nicht gelöst werden konnte. Offensichtlich handelt es sich um ein anspruchsvolleres röntgenographisches Problem.

4. Massenspektrometrische Untersuchungen von Molybdän-Schwefel-Clustern

4.1. Einleitung

Molybdän-Schwefel- und Eisen-Schwefel-Cluster haben in den letzten Jahren als Modellverbindungen für bioanorganische Redoxkatalysatoren in pflanzlichen Systemen (z.B. Ferredoxine, Rubredoxin, Nitrogenase) viel Interesse gefunden.
Besonders interessant sind Cubancluster. Viele Beispiele dieses Verbindungstyps sind bekannt, wie Fe_4S_4[124], $MoFe_3S_4$[125] oder Cr_4S_4-Systeme[126].
In unserem Arbeitskreis wurden verschiedene Cyclopentadienylmolybdän-Schwefel-Cluster wie 32 und 33 durch Umsetzung des Hydrids $HMo(CO)_3cp$ mit Methylthiiran erhalten[127, 133].



32 33

Diese Arbeiten wurden später von anderen Arbeitsgruppen aufgenommen und fortgeführt[128, 129].
Der Aufbau von 32 und 33 ist bisher noch nicht eindeutig bewiesen worden. Die Struktur von 32 sollte der des Kations $cp_3Mo_3S_4^+$ entsprechen[130,131]. Eine Röntgenstrukturanalyse von 32 konnte wegen Kristallverwachsungen nicht durchgeführt werden.
Zur Strukturbestimmung eignet sich die Methode der Massen-

spektroskopie. 32 und 33 sind ausreichend flüchtig, um die Aufnahme von Massenspektren zu ermöglichen. Eine endgültige Klärung der Strukturen kann dabei mit Hilfe von computersimulierten Isotopenmustern erfolgen. Ähnliche Untersuchungen existieren bereits für die Verbindungen $(Me_5C_5)_3Mo_3S_4$ und $(Me_5C_5)_2(C_5H_5)_2Mo_4S_4$[132].

4.2. Massenspektroskopische Untersuchung von 32

Der Molekülpeak $cp_3Mo_3S_4^+$ ist bei m/e = 611 sichtbar. Der Vergleich des experimentell bestimmten Isotopenmusters mit dem computersimulierten spricht eindeutig für einen dreikernigen Cluster. Ein doppelt geladenes Molekülion ist erst im 70-eV-Spektrum sichtbar; im 20-eV-Spektrum wird dieses Ion nicht gefunden. Außer dem Molekülion von 32 tritt bei m/e = 772 auch der Molekülpeak von 33 auf. Eine ähnliche Beobachtung machten auch J. Wachter et al. bei ihren Untersuchungen an $(Me_5C_5)_3Mo_3S_4$[132]. Das Molekül $cp_4Mo_4S_4$ entsteht wahrscheinlich durch Reaktion von 32 mit Bruchstücken im Massenspektrometer. Eine eindeutige Unterscheidung ist nur mittels Felddesorptions-MS möglich. Die Aufnahme eines solchen Spektrums scheiterte jedoch an der Schwerlöslichkeit von 32 in allen gängigen Lösungsmitteln. Die Intensität des Peaks bei m/e = 772 liegt deutlich unter der des Molekülions von 32.

Wie schon von Danzer[127] und Wachter[132] beobachtet, erweist sich das Mo_3S_4-System als sehr stabil. Erst bei hoher Anregungs-

energie wird das Mo-S-Gerüst gespalten; d. h. die Bruchstücke treten dann mit hoher Intensität auf. Im Spektrum findet man alle Fragmente, die sich durch sukzessive Abspaltung der Cyclopentadienylgruppen ergeben.

Die Isotopenmuster lassen sich eindeutig als Mo_3S_4-Gruppen interpretieren. Daneben werden mit geringerer Intensität auch alle Fragmente von $cp_nMo_4S_4$ beobachtet. Eine Identifizierung ist hier ebenfalls mit Hilfe der computersimulierten Isotopenmuster möglich.

Der Massenbereich unterhalb m/e = 400 ist charakterisiert durch das Auftreten der doppelt geladenen $cp_nMo_xS_4$-Ionen(x=3,4): auch hier kann die sukzessive Abspaltung der cp-Gruppen beobachtet werden.

Dreifach geladene Ionen werden bei 70 eV noch nicht gefunden. Bei 20 eV können Bruchstücke des Mo_3S_4-Systems nicht nachgewiesen werden.

Diese Befunde zeigen ein Mo-S-Gerüst mit starken Metall-Metall- und Metall-Schwefel-Wechselwirkungen. Erst bei 90 eV werden im allgemeinen Spaltungsreaktionen des Mo-S-Kernes beobachtet [127,132].

Tab. 18 Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von 32

m/e	Fragment
772	$cp_4Mo_4S_4$
707	$cp_3Mo_4S_4$ a)
642	$cp_2Mo_4S_4$ a)
611	$cp_3Mo_3S_4$ b)
546	$cp_2Mo_3S_4$
514	Mo_4S_4 a)
481	$cp\ Mo_3S_4$
416	Mo_3S_4
386	$cp_4Mo_4S_4^{2+}$ a)
353,5	$cp_3Mo_4S_4^{2+}$ a)
321	$cp_2Mo_4S_4^{2+}$ a)
305,5	$cp_3Mo_3S_4^{2+}$ a)
289,5	$cp\ Mo_4S_4^{2+}$ a)
273	$cp_2Mo_3S_4^{2+}$ a)
257	$Mo_4S_4^{2+}$ a)

a) Tritt erst bei 70 eV auf b) Molekülpeak

Die Fragmente wurden durch Vergleich der Isotopenmuster mit computersimulierten Mustern identifiziert.

4.3. Massenspektroskopische Untersuchung von 33

Das 20 eV-Massenspektrum von 33 wurde bei 200°C aufgenommen. Die Aufnahme eines Felddesorptions-Massenspektrums erwies sich wegen der Schwerlöslichkeit von 33 als nicht möglich.
Der Molekülpeak von 33 tritt bei m/e = 772 auf. Daneben ist in geringerer Intensität auch der Peak für $cp_3Mo_3S_4$ bei m/e = 611 festzustellen. Überraschenderweise treten hier auch Bruchstücke des Mo-S-Gerüstes auf. Durch die hohe thermische Belastung ist eine Pyrolyse des $cp_4Mo_4S_4$-Systems denkbar. Die Anwesenheit von Nebenprodukten in der Probe kann nach Elementaranalyse und IR-Spektrum ausgeschlossen werden.
Die Fragmente bei m/e = 401 und 433 rühren wahrscheinlich von Spaltungsprodukten des Cyclopentadienylringes her. Beide Fragmente gehen durch Abspaltung eines Schwefelatomes ineinander über. Das Isotopenmuster stimmt mit einem computersimulierten für Mo_2S_x überein.

Tab. 19 Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von 33

m/e	Fragment
772	$cp_4Mo_4S_4$ [a)]
707	$cp_3Mo_4S_4$ [b)]
642	$cp_2Mo_4S_4$ [b)]

Tab. 19 Fortsetzung

m/e	Fragment
611	$cp_3Mo_3S_4$
450	$cp_2Mo_2S_4$
433	?
418	$cp_2Mo_2S_3$
401	?
353	$cp\ Mo_2S_3$
259	$cp\ Mo\ S_3$

a) Molekülpeak

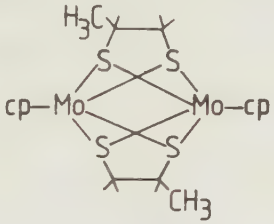
b) tritt erst bei 70 eV in geringer Intensität auf

4.4. Massenspektroskopische Untersuchung von $cp(CO)_3Mo\text{-}SH\text{-}Mo(CO)_2(SH)cp$

W. Danzer erhielt als Vorstufe von 33 die Titelverbindung durch Umsetzung von $cpMo(CO)_3H$ mit Propylensulfid in Pentan. Wie früher beobachtet, zeigt das Massenspektrum nur die Peaks von 33; d. h. unter den Bedingungen im Massenspektrometer erfolgt Dimerisierung unter Abspaltung von CO.

4.5. Umsetzung von $cpMo(CO)_3H$ mit Propylensulfid bei höherer Temperatur

Um die Reaktionszeit zur Darstellung von 32 zu verkürzen, wurdie die Reaktionsmischung eine Stunde lang unter Rückfluß erhitzt. Statt des erwarteten Produktes 32 entstand jedoch unter diesen Bedingungen die bereits früher von uns erhaltene [127] und später von Rakowski[129d] beschriebene Verbindung 34:



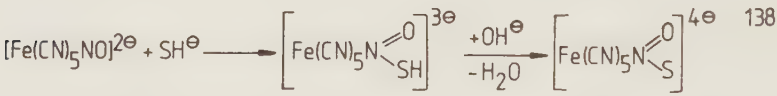
34

34 wurde eindeutig durch IR-Spektroskopie nachgewiesen.

5. Versuche zur Isolierung von $[Fe(CN)_5NOS]^{4-}$, dem Produkt der Nitroprussid-Sulfid-Reaktion

5.1. Einleitung

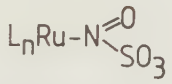
Seit langer Zeit wird die Reaktion von Nitroprussid mit Sulfid in wässrigem Milieu zum qualitativen Nachweis des Sulfidions benutzt. L. Gmelin beobachtete bereits 1848 als erster die violette Färbung beim Vereinigen wässriger Lösungen von Sulfid und Nitroprussidnatrium[134]. Seitdem wurden zahlreiche Versuche unternommen, das labile Reaktionsprodukt zu isolieren[135]. Nach erfolglosen Versuchen von Playfair[136] und Hofmann[137] gelang Scagliarini[138] die Isolierung eines blauen, mikrokristallinen Produktes durch Umsetzung in gekühlter methanolischer Lösung. Nach Scagliarini handelt es sich beim blauen Farbstoff der Nitroprussid-Sulfid-Reaktion um $[Fe(CN)_5NOS]^{4-}$. Dieses Produkt entsteht gemäß



138a)

Eine Reaktion von Schwefelwasserstoff mit Nitroprussid findet erst nach Basenzusatz statt[144]. Durch die geringe Stabilität des Reaktionsproduktes in Lösung bedingt, gelang es bis heute nicht, die allein auf die Elementaranalyse gestützten Befunde Scagliarinis zu beweisen. Durch Umsetzung in wasserfreiem Me-

dium wurde versucht, Kristalle dieser Verbindung zu erhalten, um die Struktur röntgenographisch sichern zu können.
Das Nitroprussidion reagiert nicht nur mit Sulfid, sondern auch mit organischen Thiolen, z. B. Thiophenol oder Cystein. Auch diese Untersuchungen deuten auf die von Scagliarini vorgeschlagene Struktur hin[139,140,148].
Die Reaktion von Nitroprussid mit Sulfit, die sog. Boedeker-Reaktion, führt wahrscheinlich zu $[Fe(CN)_5(NO)(SO_3)]^{4-}$ [141,142,146]. Auch dieses Reaktionsprodukt konnte nicht isoliert werden. Jedoch existiert die analoge Rutheniumverbindung $[RuCl(bipy)_2N(O)(SO_3)]$, deren Röntgenstrukturanalyse die postulierte Struktureinheit bestätigte[143]:



5.2. Versuche zur Nitroprussid-Sulfid-Reaktion in wasserfreiem Medium

Durch Ausfällen des Nitroprussidions mit dem Tetraphenylarsoniumkation aus wässrigen Lösungen der Edukte konnte das wasserfreie Salz $(Ph_4As)_2[Fe(CN)_5NO]$ dargestellt werden. Diese Verbindung löst sich gut in polaren Solventien wie Methylenchlorid oder Aceton. In diesen wasserfreien Lösungsmitteln findet jedoch keine Reaktion mit Sulfid zu blauen Produkten statt. Bringt man das Sulfid ebenfalls in Form eines methylenchloridlöslichen, wasserfreien Salzes wie $[(Ph_3P)_2N]_2S$ ein, so ist keine Verän-

derung des Reaktionsgemisches zu beobachten. Offensichtlich sind für das Gelingen der Reaktion das wässrige Medium bzw. hydratisierte Ionen nötig.
Ein Einfluß des pH wie bei der Reaktion von Schwefelwasserstoff mit Nitroprussidnatrium läßt sich ausschließen: Bei Zugabe von organischen Basen findet ebenfalls keine Reaktion statt. Im Gegensatz dazu führt Basenzugabe zum H_2S/Nitroprussid-System in Wasser augenblicklich zum Farbumschlag.

5.3. Ausfällung von $[Fe(CN)_5NOS]^{4-}$ aus wässriger Lösung

Wird das Produkt der Nitroprussid-Sulfid-Reaktion nicht sofort aus dem Reaktionsgemisch entfernt, so kommt es durch nucleophilen Angriff von OH^- am Stickstoffatom der NO-Gruppe zur Bildung von Nitrit und damit zur Zersetzung der gewünschten Verbindung[138a,147,148].
Zugleich sind offenbar oxidative und photochemische Reaktionen am Zerfall des Farbstoffes beteiligt[139,151].
Als voluminöse Gegenionen zur Ausfällung aus wässriger Lösung kommen in Frage: Caesium-, Tetraphenylarsonium-, mehrfach geladene Metallionen und komplexe Metall-Kationen.
Mit Caesiumchlorid war keine Reaktion zu beobachten. Mehrfach geladene Metallionen bilden in stark alkalischem Milieu sofort schwerlösliche Hydroxide; sie scheiden also ebenfalls aus.
Das Tetraphenylarsoniumkation bildet ebenfalls keinen Nieder-

schlag. Dafür ist eventuell ein sterischer Effekt verantwortlich, da zur Neutralisation der Ladung vier sperrige Kationen benötigt werden (auch das gelbe Blutlaugensalz läßt sich im Gegensatz zum roten mit Tetraphenylarsonium nicht ausfällen). Unter den mehrfach positiv geladenen Metallkomplexen erwies sich nur das Tris(ethylendiamin)Chrom(III)-Chlorid zur Ausfällung geeignet. Andere Metallkomplexe wie $[Ni(en)_3]Cl_2$ sind nicht hydrolysestabil und bilden im Reaktionsgemisch schwerlösliche Sulfide.

Mischt man wässrige Lösungen von $[Cr(en)_3]Cl_3$, Nitroprussidnatrium, Natriumsulfid und Ph_4AsCl(dieses ist zum Ausflocken des Produktes nötig, taucht in diesem aber nicht auf), so erhält man eine tiefblaue, schwerlösliche und luftstabile Verbindung der Zusammensetzung

$$Na(Cren_3)[Fe(CN)_5NOS]$$

35

35 fällt bei der Reaktion zunächst ölig an und erstarrt rasch. Die Verbindung ist unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln und kann daher nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Im IR-Spektrum von 35 fällt zunächst das Fehlen der ν(NO)-Bande im Bereich von 1800 - 1900 cm^{-1} auf. Statt dessen sind zwei neue Banden bei 1563 und 1000 cm^{-1} zu beobachten, die der ν(N=O)- bzw. ν(N-S)-Schwingung zugeordnet werden können. Für den einzigen bisher beschriebenen Thionitrokomplex $[P(OPh)_3]_2Cl_2Co(NSO)$

wurden die ν(N=O)- und ν(N-S)- Schwingung bei 1540 bzw. 990 cm^{-1} gefunden[149].

Zusätzlich werden in 35 die Banden des $Cr(en)_3$-Systems beobachtet. Die ν(CN)-Bande ist stark bathochrom gegenüber dem freien Nitroprussid verschoben. Während die Einführung des Tetraphenylarsoniumkations als Gegenion die Bandenlage nur wenig gegenüber dem Nitroprussidnatrium verändert, ist eine Verschiebung um fast 150 cm^{-1} nach kleinen Wellenzahlen zu beobachten. Zumindest teilweise ist dieser Effekt der höheren negativen Ladung, d. h. einer höheren Elektronendichte am Metall zuzuschreiben, die eine höhere π-Rückbindung und damit größeren Doppelbindungscharakter der C-N-Bindung zur Folge hat.

Tab. 20 Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) von 35 im Vergleich zu Nitroprussidsalzen

Verbindung	ν(C≡N)	Weitere Banden
$Na_2[Fe(CN)_5NO]\cdot 2H_2O$	2175,2159,2142	1935(ν(N≡O))[a]
$Na_2[Fe(CN)_5NO]$ (wasserfrei)	2152	1917(ν(N≡O))[b]
$(Ph_4As)_2[Fe(CN)_5NO]$	2130	1884(ν(N≡O))[b]
35	2010	1563(ν(N=O)), 1000(ν(N-S))[b]

a) In KBr b) in Nujol

Diese Befunde sprechen für die von Scagliarini vorgeschlagene Struktur.

Experimenteller Teil

1. Allgemeine Vorbemerkungen

Alle Umsetzungen wurden in Schlenkgefäßen unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden gereinigt und absolutiert[73)] und im Stickstoffstrom destilliert.

Zur Trennung fest-flüssiger Substanzgemische unter Schutzgas erwies sich eine Laborzentrifuge(Macrofuge 6-4, Fa.Heraeus-Christ) als sehr vorteilhaft.

Für die photochemischen Versuche zur katalytischen Wasserzersetzung wurde ein wassergekühlter Quecksilberhochdruckbrenner TQ 150(Fa. Original Hanau)verwendet. Auf eine Filterung der Strahlung wurde verzichtet. Das Volumen des zu bestrahlenden Gemisches betrug immer ca. 180 ml. Die Reaktionsmischung wurde während der Belichtung ständig mittels eines Rührfisches gerührt. Der bei den Versuchen zur Wasserzersetzung entwickelte Wasserstoff wurde in Gasbüretten über Quecksilber bzw. gesättigter wäßriger Magnesiumchloridlösung aufgefangen und massenspektrometrisch nachgewiesen. Da sich das Gasvolumen in der Apparatur beim Einschalten der Lichtquelle durch die Erwärmung etwas erhöht, wurde mit der Ablesung des H_2-Endvolumens nach dem Abschalten einige Minuten gewartet.

Die Ausbeuten der Ansätze sind nicht optimiert.

2. Physikalische Messungen und Analytik

Die physikalischen Messungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt:

IR-Spektroskopie: Perkin-Elmer Modell 325; für rasche Übersichtsmessungen im Bereich 600-4000 cm^{-1}: Perkin-Elmer Modell 297 und Perkin-Elmer Modell 1310.

NMR-Spektroskopie:Varian EM 360,Varian A 60.

Röntgenstrukturanalyse: Syntex R3, Crystallographic System.

Molmassen: Mechrolab Dampfdruckosmometer, Modell 301 A.

Massenspektrometrie: Varian MAT CH7,AEI MS 902.

Die Isotopenmuster-Simulationen wurden mit dem Programm MASPEC(Arbeitskreis Prof. Dr. H.Nöth, Univ. München) durchgeführt.

Die C,H,N,S-Analysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München ausgeführt, alle anderen Elementaranalysen von Dr. F. Pascher, mikroanalytisches Laboratorium, Bonn.

Für chromatographische Trennungen stand ein Mitteldruckchromatographiegerät der Fa. ISCO zur Verfügung. Als stationäre Phase wurde Kieselgel verwendet(Lobar-Fertigsäulen LiChroprep Si 60, Größe B, 40-63 µm, Fa. Merck).

Dünnschichtchromatographische Voruntersuchungen und Reinheitsprüfungen wurden ebenfalls mit Kieselgel als stationärer Phase durchgeführt(DC-Alurolle , Kieselgel 60 F 254, Fa.Merck).

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Mel-Temp-Schmelzpunktapparat der Fa. Laboratory Devices im abgeschmolzenen Röhrchen bestimmt.

3. Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften bzw. leicht modifizierten Literaturvorschriften erhalten: $K_2C_4S_4 \cdot H_2O$[11], $ClCu(PPh_3)_3$[64], $ClAg(PPh_3)_3$[66], $Mo_2(OAc)_4$[67], Chloro-bis(diacetyldioxim)pyridin-Kobalt(III)[65], Chloro-bis(diacetyldioxim)triphenylphosphin-Kobalt(III)[65], $ClCo(PPh_3)_3$[152], $ClNi(PPh_3)_3$[153], $Fe_2S_2(CO)_6$[123], $cpMo(CO)_3H$[101,107], $Cr(en)_3Cl_3$[145]. Das Schwarze Roussinsche Salz wurde nach v. Bemmelen/Klobbie[98,99] dargestellt.

$Re(CO)_5FBF_3$ wurde von K. Raab, $cpM(CO)_3FBF_3$ (M=Mo,W) von G. Urban und $(Et_3P)_2PtClOSO_2CF_3$ von L. Olgemöller zur Verfügung gestellt.

Die Polysulfidlösungen für die katalytische Wasserzersetzung entstanden durch Auflösen stöchiometrischer Mengen elementaren Schwefels in wäßrigen Natriumsulfidlösungen.

Folgende Verbindungen wurden nach W. Danzer[127] erhalten: $cp_3Mo_3S_4$, $cp_4Mo_4S_4$, $cp(CO)_3Mo\text{-}SH\text{-}Mo(CO)_2(SH)cp$.

Alle weiteren Verbindungen waren entweder im Arbeitskreis Prof. Dr. W. Beck vorrätig oder handelsüblich erhältlich. Sie wurden ohne nochmalige Reinigung eingesetzt.

4. Darstellung der Verbindungen aus Kapitel 1.

Bis(tetraphenylarsonium)tetrathioquadratat

0,53 g $K_2C_4S_4 \cdot H_2O$ (1,94 mmol) werden in 15 ml Wasser gelöst. Nach Zugabe einer Lösung von 1,63 g Ph_4AsCl (3,89 mmol) in 15 ml Wasser unter Rühren fällt sofort ein gelber, schlammiger

Niederschlag aus. Dieser wird nach Rühren über Nacht abzentrifugiert, mit Wasser bis zur Chloridfreiheit gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute:quantitativ.

$C_{52}H_{40}As_2S_4$	Ber.	C 66,23	H 4,28	S 13,60
(943,0)	Gef.	C 66,27	H 4,22	S 13,87

$(Ph_4As)_2C_4S_4$ löst sich kaum in Wasser, gut in Methylenchlorid, mäßig in Methanol.

μ-Tetrathioquadratato-tetrakis(triphenylphosphan)-dikupfer(I) (1)

0,14 g $K_2C_4S_4 \cdot H_2O$ (0,5 mmol) werden zusammen mit 0,89 g $ClCu(PPh_3)_3$ (1,0 mmol) in 15 ml THF bei Raumtemperatur gerührt. Bereits nach wenigen Sekunden beginnt ein roter Niederschlag auszufallen. Nach 24 Stunden Rühren wird der leuchtend rote Festkörper abzentrifugiert, mit THF, Diethylether und Wasser(bis zur Chloridfreiheit) gewaschen und bei 50°C im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 70%.

$C_{76}H_{60}Cu_2P_4S_4$	Ber.	C 67,49	H 4,47	S 9,48
(1352,5)	Gef.	C 67,58	H 4,81	S 9,52

Die Verbindung 1 entsteht auch bei der Umsetzung von $ClCu(PPh_3)_3$ mit dem Nickeloligomeren 8a in THF.

μ-Tetrathioquadratato-tetrakis(triphenylphosphan)-disilber(I) (2)

Eine tiefgelbe Lösung von 0,47 g $(Ph_4As)_2C_4S_4$ (0,5 mmol) in 15 ml CH_2Cl_2 wird langsam zu einer farblosen, klaren Lösung von 1,2 g $ClAg(PPh_3)_3$ (1,3 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 gegeben. Sofort fällt ein orangefarbener Niederschlag aus. Nach fünfminütigem Rühren bei Raumtemperatur wird der Festkörper abzentrifugiert, mit Methylenchlorid gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 47 %.

$C_{76}H_{60}Ag_2P_4S_4$	Ber.	C 63,34	H 4,20	S 8,90
(1441,2)	Gef.	C 62,98	H 4,51	S 9,22

Die Verbindung ist in CH_2Cl_2 schwerlöslich.

μ-Tetrathioquadratato-bis(triphenylphosphan-gold(I)) (3)

0,14 g $K_2C_4S_4 \cdot H_2O$ (0,5 mmol) werden zusammen mit 0,49 g PPh_3AuCl (1,0 mmol) bei Raumtemperatur in 15 ml THF gerührt. Nach 20 Stunden Rühren wird der abgeschiedene orangefarbene Niederschlag abzentrifugiert, mehrmals mit Wasser und Et_2O gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 49 %.

$C_{40}H_{30}Au_2P_2S_4$	Ber.	C 43,88	H 2,76	S 11,71
(1094,8)	Gef.	C 43,34	H 2,84	S 12,53

Bis(tetraphenylarsonium)-μ-(tetrathioquadratato)-tetrakis(triphenylphosphan)-diplatinat(0) (4)

Eine Suspension von 0,24 g $(Ph_4As)_2C_4S_4$ (0,26 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 wird zu einer farblosen Lösung von 0,38 g $(C_2H_4)Pt(PPh_3)_2$ (0,51 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 gegeben. Der Festkörper (ungelöstes $(Ph_4As)_2C_4S_4$) löst sich sofort auf. Zugleich verändert sich die Farbe der Reaktionsmischung von gelb nach rotorange und ein Gas entweicht (Ethylen). Nach 20 min. Rühren bei Raumtemperatur wird mit Pentan ein tiefbraunes Öl ausgefällt, das bei längerem Rühren in einen flockigen, ockerfarbenen Niederschlag übergeht. Dieser wird abzentrifugiert, mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 79 %.

$C_{124}H_{100}As_2P_4Pt_2S_4$	Ber.	C 62,52	H 4,23	S 5,38
(2382,3)	Gef.	C 61,28	H 4,42	S 5,66

Tetrakis(tetraphenylarsonium)-tetrakis(μ-tetrathioquadratato)-dimolybdat(II) (5)

Eine Suspension von 0,06 g $Mo_2(OAc)_4$ (0,14 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 wird zu einer Lösung von 0,51 g $(Ph_4As)_2C_4S_4$ (0,54 mmol) in 15 ml CH_2Cl_2 gegeben. Die zunächst tiefgelbe Reaktionsmischung geht beim Rühren nach ca. 48 Stunden in eine tiefrotbraune Lösung über. Eine kleine Menge eines farblosen Niederschlages wird abzentrifugiert und verworfen. Aus der Mutterlauge kann mit Pentan ein tiefbraunes Öl gefällt werden. Nach Umfällen des Öles aus

Methylenchlorid/Diethylether fällt 5 als hellorangefarbener Festkörper an. Dieser wird mehrmals mit Et_2O,Wasser und EtOH gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 72 %.

$C_{112}H_{92}As_4Mo_2O_6S_{16}$	Ber.	C 52,99	H 3,65	S 20,20
(2538,5)	Gef.	C 52,50	H 3,43	S 20,10

μ-Tetrathioquadratato-tetrakis(triethylphosphan)-diplatin(II)-dichlorid (6)

0,30 g $(Et_3P)_2PtClOSO_2CF_3$ (0,49 mmol) werden in 15 ml Wasser suspendiert. Nach Zugabe einer Lösung von 0,07 g $K_2C_4S_4 \cdot H_2O$ (0,24 mmol) in 15 ml Wasser fällt sofort ein flockiger, gelborangefarbener Niederschlag aus. Nach 30 min. Rühren bei Raumtemperatur wird der Festkörper abzentrifugiert, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die orangefarbene, extrem lichtempfindliche Substanz geht beim Umfällen aus Methylenchlorid/Pentan in ein schwarzbraunes Produkt über. Ausbeute: 64 %.

$C_{28}H_{62}Cl_2OP_4Pt_2S_4$	Ber.	C 29,81	H 5,54	S 11,37
(1128,3)	Gef.	C 29,63	H 5,55	S 10,28

Bis(diphenylphosphino)ethan-tetrathioquadratato-nickel(II) (7)

0,14 g $K_2C_4S_4 \cdot H_2O$ (0,5 mmol) werden mit 0,26 g $Ni(dppe)Cl_2$ (0,5 mmol) bei Raumtemperatur in 15 ml THF gerührt. Dabei verändert sich die Farbe des Reaktionsgemisches langsam nach

dunkelbraun. Nach 3 Wochen wird abzentrifugiert; der hellbraune Festkörper wird verworfen. Aus der braunroten Mutterlauge kann mit Pentan ein hellbrauner Niederschlag ausgefällt werden. Dieser wird abzentrifugiert, mehrmals mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 34 %.

$C_{30}H_{24}NiP_2S_4$	Ber.	C 56,88	H 3,82	S 20,25
(633,4)	Gef.	C 57,18	H 4,67	S 18,21

Übergangsmetall-Tetrathioquadratat-Oligomere vom Typ Bis(tetraphenylarsonium)-tris(μ-tetrathioquadratato)dimetallat(II) (8a-d)

Allgemeine Darstellungsmethode:

0,25 mmol $(Ph_4As)_2C_4S_4$ werden in 15 ml Methanol suspendiert. Nach Zugabe einer Suspension von 0,50 mmol des Metallsulfates in 15 ml Methanol fällt das gewünschte Produkt aus. Der Niederschlag wird nach ca. 24 Stunden Rühren bei Raumtemperatur abzentrifugiert, mehrmals mit Wasser, Methanol und Methylenchlorid gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeuten: 80 - 90 %.

Nach dieser Methode wurden folgende Verbindungen dargestellt:

$[Ni_2(C_4S_4)_3](Ph_4As)_2$ (8a)

$[Fe_2(C_4S_4)_3](Ph_4As)_2$ (8b)

$[Co_2(C_4S_4)_3](Ph_4As)_2$ (8c)

$[Mn_2(C_4S_4)_3](Ph_4As)_2$ (8d)

Tab. 21 Analytische Daten der Komplexe 8a - 8d

Verbindung	Summenformel (Molmasse)	Analysen (gef.(ber.)) C	H	S
8a	$C_{60}H_{40}As_2Ni_2S_{12}$ (1413,0)	50,96 (51,00)	2,96 (2,85)	26,73 (27,23)
8b	$C_{60}H_{40}As_2Fe_2S_{12}$ (1407,3)	51,31 (51,21)	2,99 (2,87)	27,94 (27,34)
8c	$C_{60}H_{40}As_2Co_2S_{12}$ (1413,5)	51,29 (50,99)	2,30 (2,85)	25,86 (27,22)
8d	$C_{60}H_{40}As_2Mn_2S_{12}$ (1405,5)	52,66 (51,28)	2,52 (2,87)	26,16 (27,38)

Bis(tetraphenylarsonium)-bis(tetrathioquadratato)-zinkat(II) (9)

0,22 g $(Ph_4As)_2C_4S_4$ (0,24 mmol) werden in 15 ml Methanol suspendiert. Nach Zugabe einer Suspension von 0,20 g $ZnSO_4$ (0,71 mmol) in 15 ml Methanol tritt zunächst Farbveränderung von gelb nach orange ein. Später hellt sich die Farbe wieder auf. Nach 48 h Rühren bei Raumtemperatur wird der hellgelbe Niederschlag abzentrifugiert, mehrmals mit Wasser, Pentan und Ether gewaschen und Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 38 %.

$C_{56}H_{40}As_2S_8Zn$ (1184,7) Ber. C 56,78 H 3,40 S 21,65
Gef. C 56,27 H 3,72 S 22,43

Bis(tetraphenylarsonium)-tetrakis(tetrathioquadratato)-tricuprat(II) (10a)

0,10 g wasserfreies Kupfersulfat (0,64 mmol) werden unter Stickstoffatmosphäre fein zerrieben. Nach Aufschlämmen mit 10 ml Methanol wird die entstehende farblose Suspension zu einer Suspension von 0,30 g $(Ph_4As)_2C_4S_4$ (0,32 mmol) in 10 ml Methanol gegeben. Sofort erfolgt eine Farbveränderung nach hellbraun, später nach dunkelbraun. Die Mutterlauge entfärbt sich rasch; zugleich fällt ein flockiger Niederschlag aus. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird der tiefrotbraune Festkörper abzentrifugiert, mehrmals mit Wasser und CH_2Cl_2 gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 78 %.

$C_{64}H_{52}As_2Cu_3O_6S_{16}$	Ber.	C 42,98	H 3,04	S 28,66
(1770,6)	Gef.	C 43,01	H 2,57	S 27,70

$[Cu_{11}(C_4S_4)_{12}](Ph_4As)_2 \cdot 22H_2O$ (10b)

0,24 g $(Ph_4As)_2C_4S_4$ (0,25 mmol) werden in 15 ml Methanol suspendiert. Nach Zugabe einer Lösung von 0,13 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (0,50 mmol) in 15 ml Methanol fällt sofort ein feiner, schwarzer Niederschlag aus. Nach 15 h Rühren bei Raumtemperatur wird der Festkörper abzentrifugiert, mehrmals mit Wasser, Methanol und Methylenchlorid gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 67 %.

$C_{96}H_{84}As_2Cu_{11}O_{22}S_{48}$	Ber.	C 28,99	H 2,13	S 38,69
(3977,6)	Gef.	C 28,90	H 1,89	S 38,53

$[Ni_2(C_4S_4)_3(py)_4](Ph_4As)_2 \cdot 2py$ (11) und $[Ni(C_4S_4)_2(py)_2](Ph_4As)_2 \cdot 2py$ (12)

0,20 g $[Ni_2(C_4S_4)_3](Ph_4As)_2$ (8a) (0,14 mmol) werden in 5 ml abs. Pyridin bei Raumtemperatur gerührt. Zunächst entsteht eine tiefrotbraune, klare Lösung; bereits nach wenigen Sekunden fällt 11 als gelber Niederschlag aus. Dieser wird abzentrifugiert, mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

$C_{90}H_{70}As_2N_6Ni_2S_{12}$	Ber.	C 57,27	H 3,74	N 4,45	S 20,38
(1887,6)	Gef.	C 57,80	H 3,53	N 4,38	S 20,58

Aus der rotbraunen Mutterlauge lassen sich nach Überschichten mit Pentan nach mehrtägigem Stehen braunviolette Kristalle von 12 für die Röntgenstrukturanalyse isolieren.

Darstellung der polymeren Verbindungen vom Typ $(MC_4S_4)_x$

Allgemeine Vorschrift:

Die polymeren Tetrathioquadratatverbindungen lassen sich durch Umsetzung von 1 mmol $K_2C_4S_4$ mit 1 mmol des entsprechenden Metall(II)-Salzes in wässriger Lösung darstellen.
Die Verbindungen werden mehrmals mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Cadmiumtetrathioquadratat, $CdC_4S_4 \cdot 2DMF$ (13)

0,14 g $K_2C_4S_4 \cdot H_2O$ (0,5 mmol) werden mit 0,09 g $CdCl_2$ (0,5 mmol) in 15 ml Wasser gerührt. Sofort fällt ein tiefroter, flockiger Niederschlag aus. Nach 30 min. Rühren bei Raumtemperatur wird der Niederschlag abzentrifugiert, mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Dabei verändert sich das Aussehen der Verbindung: es bilden sich schwarze, metallisch glänzende, wasserunlösliche Schüppchen aus. Ausbeute: 85 %.

C_4CdS_4	Ber.	C 16,64	H 0,00	
(288,7)	Gef.	C 17,25	H 0,28	

Die metallisch glänzenden Schüppchen werden 4 h lang in 30 ml abs. DMF gerührt. Dabei ändert sich die Farbe der Verbindung von schwarz nach tiefgelb. Der feine, gelbe Niederschlag wird abzentrifugiert, mit Et_2O gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 63 %.

$C_{10}H_{14}CdN_2O_2S_4$	Ber.	C 27,62	H 3,25	N 6,44
(434,9)	Gef.	C 26,88	H 3,24	N 5,93

Die Verbindung löst sich teilweise in DMF.

Goldtetrathioquadratat, $(AuC_4S_4)_x$ (14)

0,1 g $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ (0,25 mmol) werden in 10 ml Wasser gelöst. Anschließend wird mit $NaHCO_3$-Lösung ein pH von ca. 7 eingestellt. Dies ist erkennbar am Farbumschlag von gelb nach orange. Nach Zugabe einer Lösung von 0,14 g $K_2C_4S_4 \cdot H_2O$ (0,5 mmol) in

20 ml Wasser fällt sofort ein tiefroter Niederschlag aus. Dieser wird abzentrifugiert, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Beim Trocknen bilden sich erneut metallisch-schwarzglänzende Blättchen. Ausbeute: 73 %.

$C_4H_2AuOS_4$	Ber.	C 12,28	H 0,51	S 32,78
(373,3)	Gef.	C 14,73	H 0,59	S 33,07

μ-Tetrathioquadratato-bis(pentacarbonylrhenium) (15)

0,36 g $(OC)_5ReFBF_3$ (0,87 mmol) werden in 10 ml Wasser gelöst, filtriert und zu einer klaren gelben Lösung von 0,13 g $K_2C_4S_4 \cdot H_2O$ (0,47 mmol) in 10 ml Wasser gegeben. Sofort fällt ein orangefarbener Niederschlag aus. Nach ca. 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird der Komplex abzentrifugiert, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 89 %. Die Verbindung wird mitteldruckchromatographisch mit bestickstofftem CH_2Cl_2/Hexan(2:1) als Elutionsmittel und Kieselgel als stationärer Phase (Lobar-Fertigsäule, Größe B, Korngröße 40 - 63 μm; Fa. Merck) gereinigt. Die tiefrote Hauptfraktion wird im Vakuum weitgehend eingeengt, wobei 15 ausfällt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 55 %.

$C_{14}O_{10}Re_2S_4$	Ber.	C 20,29	H 0,00	S 15,47
(828,8)	Gef.	C 20,64	H 0,12	S 15,96

15 löst sich gut in Methylenchlorid und Aceton. Im festen Zustand ist der Komplex über längere Zeit luftstabil.

μ-Tetrathioquadratato-tetrakis(pentacarbonylrhenium)-bis(tetrafluoroborat) (16)

0,14 g $[Re(CO)_5]_2(C_4S_4)$ (0,17 mmol) werden in 12 ml CH_2Cl_2 gelöst und die Lösung zu 0,14 g $(OC)_5ReFBF_3$ (0,34 mmol) gegeben. Die Suspension wird ca. 40 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Der bei der Reaktion entstandene, hellrote Niederschlag wird abzentrifugiert, mehrmals mit Methylenchlorid gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 91 %.

$C_{24}B_2F_8O_{20}Re_4S_4$	Ber.	C 17,42	H 0,00	S 7,75
(1654,9)	Gef.	C 17,28	H 0,11	S 7,68

Reduktion von 16

0,15 g 16 (0,09 mmol) werden in 10 ml THF suspendiert und mit 0,9 ml 0,9 %igem Natriumamalgam 7 h lang unter kräftigem Rühren reduziert. Die zu Beginn blaß orangegelbe THF-Phase färbt sich dabei tiefrot. Die organische Phase wird vom Amalgam abgetrennt und filtriert. Die Lösung enthält $Re(CO)_5^-$, das nach Alkylierung mit Methyljodid als $(OC)_5ReCH_3$ nachgewiesen werden kann.

μ-Tetrathioquadratato-bis(tricarbonylcyclopentadienylmolybdän)(17)

1,12 mmol $cpMo(CO)_3FBF_3$ werden frisch in 10 ml Methylenchlorid dargestellt. Bei -30° C wird langsam eine Suspension von 0,53 g $(Ph_4As)_2C_4S_4$ (0,56 mmol) in 10 ml Methylenchlorid zugetropft. Nach 3 h Rühren bei -30° C wird das Reaktionsgemisch auf wenige

ml eingengt und mit Methylenchlorid als Elutionsmittel chromatographisch gereinigt (stationäre Phase: Kieselgel 60). Die rote Hauptfraktion wird eingeengt und das Produkt mit Pentan ausgefällt. Der Niederschlag wird mehrmals mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

$C_{20}H_{10}Mo_2O_6S_4$	Ber.	C 36,05	H 1,51	S 19,24
(666,4)	Gef.	C 37,57	H 2,40	S 19,06

μ-Tetrathioquadratato-bis(tricarbonylcyclopentadienylwolfram)(18)

1,64 mmol $cpW(CO)_3FBF_3$ werden in 10 ml Methylenchlorid dargestellt. Nach Abkühlung auf -50° C wird eine Suspension von 0,77 g $(Ph_4As)_2C_4S_4$ (0,82 mmol) in 10 ml Methylenchlorid langsam zugegeben. Die Temperatur wird anschließend auf -30° C erhöht und das Reaktionsgemisch 36 h lang bei dieser Temperatur gerührt. Die Lösung wird auf wenige ml eingeengt und chromatographisch aufgetrennt (CH_2Cl_2/Kieselgel 60). Die rote Hauptfraktion wird eingeengt. Mit Pentan läßt sich das Produkt ausfällen. Der Niederschlag wird mehrmals mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

$C_{20}H_{10}O_6S_4W_2$	Ber.	C 28,52	H 1,20	S 15,23
(842,2)	Gef.	C 28,79	H 1,20	S 14,88

$[cpW(CO)_3]_4(C_4S_4)(BF_4)_2$ (19)

0,15 g $[cpW(CO)_3]_2C_4S_4$ (18) (0,18 mmol) werden in 10 ml Methylenchlorid gelöst. Diese Lösung wird zu einer auf -50° C gekühlten Lösung von 0,39 mmol $cp(CO)_3WFBF_3$ in 10 ml Methylenchlorid getropft. Nach Erwärmen auf -30° C wird 12 h lang bei dieser Temperatur gerührt. Dabei fällt ein blauschwarzer Niederschlag aus. Dieser wird mit Methylenchlorid und Methanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

$C_{36}H_{20}B_2F_8O_{12}S_4W_4$	Ber.	C 25,71	H 1,20	S 7,63
(1681,8)	Gef.	C 25,68	H 1,45	S 8,80

Der etwas zu hohe Schwefelgehalt rührt wahrscheinlich von einer Verunreinigung mit dem dreifach metallierten Produkt her. Eine Reinigung durch Chromatographie war wegen der schlechten Löslichkeit des Produktes nicht möglich.

$Me_2[cpW(CO)_3]_2(C_4S_4)(BF_4)_2$ (20)

0,05 g $[cpW(CO)_3]_2C_4S_4$ (18) (0,06 mmol) werden in 10 ml Methylenchlorid gelöst. Nach Zugabe von 0,018 g $Me_3O^+BF_4^-$ wird das Reaktionsgemisch 48 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Der entstehende schwarze Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Methylenchlorid und Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

$C_{22}H_{16}B_2F_8O_6S_4W_2$	Ber.	C 25,26	H 1,54	S 12,26
(1045,9)	Gef.	C 22,50	H 2,36	S 11,86

Kalium-triphenyltetrathioquadratato-germanat (21)

0,14 g $K_2C_4S_4 \cdot H_2O$ (0,5 mmol) werden mit 0,38 g Ph_3GeBr (1,0 mmol) in 20 ml THF ca. 20 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fällt ein seidiger, hellgelber Niederschlag aus. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und verworfen. Die orangefarbene Mutterlauge wird eingeengt auf ein Viertel ihres Volumens eingeengt; mit Pentan kann ein ockergelber Festkörper ausgefällt werden. Das Produkt wird abzentrifugiert, mehrmals mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 23 %.

$C_{22}H_{15}GeKS_4$	Ber.	C 50,88	H 2,33	S 24,70
(519,3)	Gef.	C 49,29	H 2,90	S 23,37

Umsetzung von $K_2C_4S_4$ mit Chloro-bis(diacetyldioxim)pyridin-Kobalt(III) zu 22

0,14 g $K_2C_4S_4 \cdot H_2O$ (0,5 mmol) werden mit 0,40 g des Cobaloxims (1,0 mmol) in 15 ml THF 3 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Dabei verfärbt sich das Reaktionsgemisch von hellgelb nach tiefbraun. Zugleich fällt ein tiefbrauner Niederschlag aus. Dieser wird abzentrifugiert, mit Wasser und THF gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 63 %.

$C_{30}H_{38}Co_2N_{10}O_8S_4$	Ber.	C 39,47	H 4,20	N 15,35	S 14,05
(912,8)	Gef.	C 39,90	H 4,63	N 14,86	S 12,53

Umsetzung von $K_2C_4S_4$ mit Chloro-bis(diacetyldioxim)triphenylphosphin-Kobalt(III) zu 23

0,14 g $K_2C_4S_4 \cdot H_2O$ (0,5 mmol) werden mit 0,49 g des Cobaloxims (1,0 mmol) in 15 ml THF gerührt. Bereits nach ca. 30 min. bildet sich eine tiefbraune Suspension. Nach 24 h Rühren wird abzentrifugiert. Der Niederschlag wird verworfen. Die Mutterlauge wird eingeengt und mit Pentan gefällt. Der braune, flockige Niederschlag wird abzentrifugiert, mehrmals mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 42 %.

$C_{108}H_{116}Cl_2Co_4N_{16}O_{16}P_4S_4$ (2453,0) Ber. C 52,88 H 4,77 N 9,15 S 5,23
Gef. C 52,10 H 5,09 N 9,94 S 5,51

Darstellung des Adduktes aus Triphenylphosphinoxid, Diacetyldioxim und Wasser (24)

0,23 g Diacetyldioxim (2,0 mmol) werden in 12 ml MeOH zum Sieden erhitzt. Dann werden 0,25 g $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (1,0 mmol) zugegeben. Die Farbe verändert sich daraufhin nach rotbraun. Nach Zugabe von 0,14 g $K_2C_4S_4 \cdot H_2O$ (0,5 mmol) fällt ein brauner Niederschlag aus. Schließlich wird eine heiße Lösung von 0,52 g Triphenylphosphin (2,0 mmol) in 4 ml siedendem Methanol zugegeben. Durch die tiefbraune Suspension wird 15 min. lang Luft gesaugt. Nach Stehen über Nacht wird der Niederschlag abfiltriert. Durch die tiefbraune Mutterlauge wird erneut eine Stunde lang Luft gesaugt. Nach längerem Stehen (ca. 50 h) fal-

len große, hellbraune Kristalle von 24 aus. Ausbeute: 10 %.

$C_{40}H_{42}N_2O_6P_2$	Ber.	C 67,79	H 5,97	N 3,95	S 0,00
(708,7)	Gef.	C 67,25	H 5,76	N 4,12	S 0,89

Umsetzung von $K_2C_4S_4$ mit $ClNi(PPh_3)_3$

0,07 g $K_2C_4S_4 \cdot H_2O$ (0,26 mmol) werden mit 0,45 g $ClNi(PPh_3)_3$ (0,52 mmol) bei Raumtemperatur ca.20 h lang in 15 ml THF gerührt. Im Laufe der Reaktion tritt eine Farbvertiefung von orange nach tiefbraun ein; ein feiner, schwarzer Niederschlag fällt aus. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, mit Et_2O und Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Wegen der hohen Sauerstoffempfindlichkeit konnte keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden.

Umsetzung von $K_2C_4S_4$ mit $ClCo(PPh_3)_3$

0,14 g $K_2C_4S_4 \cdot H_2O$ (0,5 mmol) werden mit 0,88 g $ClCo(PPh_3)_3$ (1,0 mmol) in 15 ml THF gerührt. Es tritt sofort Farbumschlag von orange nach braun ein. Zugleich fällt ein feiner, schwarzer Niederschlag aus. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, mehrmals mit Et_2O und Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Auch hier konnte wegen der hohen Luftempfindlichkeit keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden.

5. Darstellung der Verbindungen aus Kapitel 3.

Bis(tetraphenylarsonium)-tetranitrosyl-di-μ-thio-diferrat (25)

0,57 g $NH_4[Fe_4S_3(NO)_7]$ (1,0 mmol) werden mit 2 ml 10 %iger Natronlauge übergossen und ca. 1 h unter Rühren auf 80° C erhitzt. Dabei entweicht Ammoniak, und die Reaktionsmischung verfärbt sich von schwarzbraun nach braunrot. Zugleich fällt ein brauner Niederschlag von Eisenhydroxid aus. Das Gemisch wird langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Der Filterrückstand wird mit ca. 5 ml 10 %iger Natronlauge und etwas Wasser gewaschen, bis das Filtrat hellbraun abläuft. Nach Zugabe einer Lösung von 1,33 g $Ph_4AsCl \cdot H_2O$ (3,0 mmol) in 5 ml Wasser fällt ein ockergelber Niederschlag aus. Nach Rühren über Nacht wird abzentrifugiert und der Festkörper 6 mal mit Wasser gewaschen, um überschüssige Natronlauge zu entfernen. Schließlich wird das ockergelbe Produkt im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 99 %. Schmp. 215 - 217° C.

$C_{48}H_{46}As_2Fe_2N_4O_7S_2$	Ber.	C 51,63	H 4,15	N 5,02	S 5,74
(1116,6)	Gef.	C 51,25	H 4,16	N 4,88	S 5,72

Di-μ-mercapto-tetranitrosyldieisen (26)

0,45 g $(Ph_4As)_2[Fe_2S_2(NO)_4]$ (25) (0,4 mmol) werden in 20 ml Pentan suspendiert. Nach Abkühlung auf -40° C werden 0,08 ml Trifluoressigsäure (1,0 mmol) zugegeben. Das Gemisch wird langsam auf Raumtemperatur gebracht. Die Lösung färbt sich dunkelrotbraun, ein dunkelbrauner Rückstand bleibt ungelöst zurück.

Nach ca. 30 min. wird abzentrifugiert, die rotbraune Lösung eingedampft und der schwarzbraune Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 20 %. Zers.-P. 100° C.
MS(70eV):m/e=298 (M^+,100 %), 268 (82), 238 (52), 208 (76), 178 (73), 176 (89), 144 (91).

Bis(μ-methylthio)-tetranitrosyldieisen (27)

0,45 g $(Ph_4As)_2[Fe_2S_2(NO)_4]$ (0,4 mmol) werden in 20 ml Pentan suspendiert. Nach Abkühlung auf -40° C werden 0,1 ml Methyljodid (1,6 mmol) zugegeben. Das Gemisch wird langsam auf Raumtemperatur gebracht. Die Lösung färbt sich rotbraun, zugleich fällt ein gelblicher Niederschlag aus. Nach 1 h wird abzentrifugiert, die dunkelrote Lösung eingedampft und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Die rotbraunen feinen Nadeln werden im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 29 %. Schmp. 88 - 89° C.

$C_2H_6Fe_2N_4O_4S_2$	Ber.	C 7,37	H 1,86	N 17,19
(325,9)	Gef.	C 10,27	H 2,24	N 17,13

Umsetzung von 25 mit gasförmigem Chlorwasserstoff

0,45 g $(Ph_4As)_2[Fe_2S_2(NO)_4]$ (0,4 mmol) werden in 25 ml Pentan suspendiert. Die Mischung wird auf -78° C abgekühlt und unter Rühren langsam ein Strom von Chlorwasserstoff durch die Suspension geleitet. Die anfangs farblose, überstehende Lösung färbt sich im Zuge der Reaktion zunächst rotbraun, später wird

sie erneut farblos, und es setzt sich ein schokoladenbrauner Niederschlag ab. Dieser wird abfiltriert und aus THF/Pentan umkristallisiert. Die tiefrotbraunen Nadeln werden mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 65 %. Schmp. 144 - 146° C.

$C_{24}H_{20}AsFeCl_2N_2O_2$ (570,1) Ber. C 50,56 H 3,54 As 13,14 Cl 12,44 Fe 9,80 N 4,91

$C_{24}H_{20}AsFeCl_3NO$ (575,6) Ber. C 50,08 H 3,50 As 13,02 Cl 18,48 Fe 9,70 N 2,43

Gef. C 50,12 H 4,01 As 13,0 Cl 13,22 Fe 8,9 N 4,26

Es handelt sich hier um ein Gemisch der Substanzen 28 und 29. Die Analyse ergibt ein Produktverhältnis 28 : 29 = 4:1.

80 % 28/20 % 29 Ber. C 50,46 H 3,53 As 13,12 Cl 13,65 Fe 9,78 N 4,41

Umsetzung von 25 mit Methylenchlorid

0,1 g 25 (0,1 mmol) werden in 3 ml Methylenchlorid gelöst. Die anfangs gelbbraune Lösung färbt sich langsam unter Gasentwicklung rotbraun. Nach Überschichten mit Pentan und Stehenlassen über Nacht fallen schwarzbraune Kristalle aus. Das IR-Spektrum der Substanz stimmt überein mit dem von $(Ph_4As)[Fe_4S_3(NO)_7]$.

Darstellung von $(Ph_4As)[Fe_4S_3(NO)_7]$

0,23 g Schwarzes Roussinsches Salz (0,4 mmol) werden in 20 ml Wasser gelöst. Unter Rühren wird eine Lösung von 0,17 g Ph_4AsCl (0,4 mmol) zugegeben. Daraufhin fällt ein olivgrüner Niederschlag aus. Nach Stehenlassen über Nacht wird abzentrifugiert, 2 mal mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Umsetzung von $Fe_2S_2(CO)_6$ mit $cpMo(CO)_3H$

0,13 g $Fe_2S_2(CO)_6$ (0,38 mmol) werden in 5 ml Pentan gelöst. Die Lösung wird auf -65° C abgekühlt und zu einer ebenfalls gekühlten Lösung von 0,19 g $cpMo(CO)_3H$ (0,77 mmol) in 5 ml Pentan gegeben. Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur tritt Farbveränderung nach tiefrotbraun auf. Nach 14 Tagen scheiden sich schwarze Kristalle ab. Beim Abkühlen der Mutterlauge auf -30° C bilden sich erneut dunkle Kristalle. In beiden Fällen liegt ein Gemisch der Verbindungen 30 und 31 vor. Die beiden Produkte können aufgrund der verschiedenen Kristallform unter dem Mikroskop voneinander abgetrennt werden.
Die oktaedrischen Kristalle zersetzen sich bei längerem Stehen an Luft langsam unter Eintrübung und Farbaufhellung.
Keine Analyse, da Ausbeute zu gering.

6. Darstellung der Verbindungen aus Kapitel 4. und 5.

Umsetzung von $cpMo(CO)_3H$ mit Propylensulfid bei erhöhter Temperatur

0,5 g $cpMo(CO)_3H$ (2,0 mmol) werden in 20 ml THF gelöst. Nach Zugabe von 0,28 g Propylensulfid (4,0 mmol) wird eine Stunde lang unter Rückfluß erhitzt. Bei Erreichen des Siedepunktes verändert sich die Farbe nach tiefrot. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und 24 h lang stehen gelassen. Geringe Mengen eines dunklen Niederschlages werden abzentrifugiert und verworfen. Aus der Mutterlauge

kann mit Pentan ein flockiger, grauvioletter Niederschlag ausgefällt werden. Der Festkörper wird mehrmals mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

$C_{16}H_{22}Mo_2S_4$	Ber.	C 35,95	H 4,14	S 23,99
(534,4)	Gef.	C 35,22	H 4,16	S 22,42

Natrium-tris(ethylendiamin)chrom(III)-pentacyano-thionitritoferrat(II) (35)

Folgende Lösungen werden hergestellt:

Lösung A: 0,26 g Nitroprussidnatrium (1,0 mmol) in 10 ml Wasser;

Lösung B: 0,24 g $Na_2S \cdot 9H_2O$ (1,0 mmol) in 10 ml Wasser;

Lösung C: 0,34 g $Cr(en)_3Cl_3$ (1,0 mmol) in 10 ml Wasser;

Lösung D: 0,42 g $Ph_4AsCl \cdot H_2O$ (1,0 mmol) in 10 ml Wasser.

Unter Rühren werden die Lösungen A und B vereinigt. Danach wird Lösung C und schließlich Lösung D zugegeben.
Zunächst bildet sich ein tiefblaues Öl, das rasch zu einem glasigen Festkörper erstarrt (Die Zugabe von Lösung D ist nur nötig, um das Produkt auszuflocken). Der tiefblaue Niederschlag wird abzentrifugiert, rasch mit 20 ml Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

$C_{11}H_{24}CrFeN_{12}NaOS$	Ber.	C 26,25	H 4,81	S 6,37
(503,3)	Gef.	C 26,22	H 6,50	S 6,01

Literaturverzeichnis

1) R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 85, 3533(1963).
2) J. Jellinek in: G. Nickless, " Inorganic Sulphur Chemistry ", Elsevier, Amsterdam (1968).
3) D. Coucouvanis, Progr. Inorg. Chem. 11, 233(1970).
4) F. Lindoy, Coord. Chem. Rev. 4, 41(1969).
5) J.A. Mc Cleverty, Progr. Inorg. Chem. 10, 49(1968).
6) R. Eisenberg, Progr. Inorg. Chem. 12, 295(1970).
7) W.O. Gillum, L.E. Mortenson, J.S. Chen und R.H. Holm, J. Am. Chem. Soc. 99, 584(1977).
8) J. Rawlings, V.K. Shah, J.R. Chisnell, W.J. Brill, R. Zimmermann, E. Münck und W.H. Orme-Johnson, J. Biol. Chem. 253, 1001(1978).
9) N. Martinez Rivera, E.M. Engler und R.R. Schumaker, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 184.
10) a) I. Johannsen, K. Bechgaard, K. Mortensen und C. Jacobsen, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983, 295; b) K. Lerstrup, M. Lee, F.M. Wiygul, T.J. Kistenmacher und D.O. Cowan, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983,294.
11) R. Allmann, T. Debaerdemaker, K. Mann, R. Matusch, R. Schmiedel und G. Seitz, Chem. Ber. 109,2208(1976).
12) F. Götzfried, Dissertation, Universität München (1979).
13) R. West und J. Niu in " Nonbenzenoid Aromatics ", Academic Press, New York (1969).
14) a) D. Eggerding und R. West, J. Am. Chem. Soc. 98, 3641 (1976); b) M.A. Pericás und F. Serratosa, Tetrahedron Lett. 1977,4437.
15) S. Cohen, J.R. Lacher und J.D. Park, J. Am. Chem. Soc. 81, 3480(1959).
16) a) L. Gmelin, Ann. Phys. Chem. 4, 31(1825); b) H.Bauer, Naturwiss. 65, 487(1978).

17) J.F. Heller, Justus Liebigs Ann. Chem. 24, 1(1837).
18) J. Aihara, J. Am. Chem. Soc. 103,1633(1981).
19) a) G.H.R. Seitz und G. Arndt, Synthesis 1976, 692.
b) G. Arndt, G. Seitz und T. Kämpchen, Chem. Ber. 114, 660 (1981).
20) G. Seitz, K. Mann, R. Schmiedel und R. Matusch, Chem. Ber. 112, 990(1979).
21) R.F.X. Williams, Phosphorus and Sulfur 2, 141(1976).
22) E. Hoyer, Vortrag an der Universität München, 6. 5. 1983.
23) D. Coucouvanis, N.C. Baenziger und S.M. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 95, 3875(1973).
24) L. Golič, N. Bulc und W. Dietzsch, Polyhedron 2, 1201(1983).
25) A. Gleizes und M. Verdaguer, J. Am. Chem. Soc. 103, 7373 (1981).
26) F. Maury und A. Gleizes, Inorg. Chim. Acta 41, 185(1980).
27) D. Coucouvanis, D.G. Holah und F.J. Hollander, Inorg. Chem. 14, 2657(1975).
28) P.G. Jones, G.M. Sheldrick, A. Fügner, F. Götzfried und W. Beck, Chem. Ber. 114, 1413(1981).
29) F. Götzfried, W. Beck, A. Lerf und A. Sebald, Angew. Chem. 91, 499(1979).
30) G. Seitz, Vortrag an der Universität München, 18. 1. 1982.
31) F. Serratosa, Acc. Chem. Res. 16, 170(1983).
32) F. Maury, A. Gleizes und J.C.R. Galy, Hebd. Seances Acad. Sci. Ser. C 291, 49(1980).
33) J.J. Maj, A.D. Rae und L.F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. 104, 4278(1982).
34) P. Jeroschewski, Z. Chem. 21, 412(1981).
35) G. Steimecke, H.-J. Sieler, R. Kirmse und E. Hoyer, Phosphorus and Sulfur 7, 49(1979).
36) L. Valade, M. Bousseau, A. Gleizes und P. Cassoux, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983, 110.

37) D. Coucouvanis, D. Swenson, N.C. Baenziger, C. Murphy, D.G. Holah, N. Sfarnas, A. Simopoulos und A. Kostikas, J. Am. Chem. Soc. 103,3350(1981).
38) R. Mattes und G. Johann, Acta Cryst. C 40, 740(1984).
39) a) A. Müller, E. Diemann, R. Jostes und H. Bögge, Angew. Chem. 93, 957(1981); b) A. Müller, W. Hellmann, C. Römer, M. Römer, H. Bögge, R. Jostes und U. Schimanski, Inorg. Chim. Acta 83, L75(1984); c) A. Müller, S. Sarkar, H.Bögge, R. Jostes, A. Trautwein und U. Lauer, Angew. Chem. 95, 574(1983); d) A. Müller, H. Bögge, H.-G. Tölle, R. Jostes, U. Schimanski und M. Dartmann, Angew. Chem. 92,665(1980); e) A. Müller, H. Bögge und U. Schimanski, Inorg. Chim. Acta 69, 5(1983).
40) a) D. Coucouvanis, E.D. Simhon und P. Stremple, Inorg. Chim. Acta 53, L135(1981);b) P.Stremple, N.C. Baenziger und D. Coucouvanis, J. Am. Chem. Soc. 103, 4601(1981); c) A. Balasubramaniam und D. Coucouvanis, Inorg. Chim. Acta (Bioinorg. Chem.) 78, L35(1983); d) D. Coucouvanis, P. Stremple, E.D. Simhon, D. Swenson, N.C. Baenziger, M. Draganjac, L.T. Chan, A. Simopoulos, V. Papaefthymion, A. Kostikas und V. Petrouleas, Inorg. Chem. 22, 293(1983); e) B.K. Teo, M.R. Antonio, D. Coucouvanis, E.D. Simhon und P.P. Stremple, J. Am. Chem. Soc.105, 5767(1983).
41) G. Seitz, Oxocarbons 1980,15.
42) J.C. Huffman, R.S. Roth und A.R. Siedle, J. Am. Chem. Soc. 98, 4340(1976).
43) O. Simonsen und H. Toftlund, Inorg. Chem. 20, 4044(1981).
44) D. Coucouvanis, Progr. Inorg. Chem. 26, 301(1979).
45) J.T. Wrobleski und D.B. Brown, Inorg. Chim. Acta 35, 109(1979).
46) A.H. Schmidt, Synthesis 1980, 961.
47) G. Le Coustumer, J. Amzil und Y. Mollier, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 353.

48) D. Sellmann, Vortrag an der Universität München, 3. 11. 1983.
49) T. Kämpchen, G. Seitz und R. Sutrisno, Chem. Ber. 114, 3448(1981).
50) G. Urban, Dissertation, Universität München (1984).
51) K. Raab, Dissertation, Universität München (1984).
52) D. Thierbach, F. Huber und H. Preut, Acta Cryst. B 36, 974(1980).
53) D. Thierbach und F. Huber, Z. Anorg. Allg. Chem. 451, 137 (1979).
54) H.J. Haupt, F. Huber, C. Krüger, H. Preut und D. Thierbach, Z. Anorg. Allg. Chem. 436, 229(1977).
55) D. Thierbach und F. Huber, Z. Anorg. Allg. Chem. 457, 189 (1979).
56) D. Thierbach und F. Huber, Z. Anorg. Allg. Chem. 477, 101 (1981).
57) F. Götzfried, persönliche Mitteilung.
58) D. Coucouvanis, D. Swenson, N.C. Baenziger, D.G. Holah, A. Kostikas, A. Simopoulos und V. Petrouleas, J. Am. Chem. Soc. 98, 5721(1976).
59) R.J. Mureinik, J. Inorg. Nucl. Chem. 38, 1275(1976).
60) D.F. Steele und T.A. Stephenson, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 9, 777(1973).
61) L. Ricard, P. Karagiannidis und R. Weiss, Inorg. Chem. 12, 2179(1973).
62) I. Søtofte, Acta Chem. Scand. A 30, 157(1976).
63) a) L. Dubicki und R.L. Martin, Aust. J. Chem. 32, 1571(1969); b) A.P. Ketteringham und C. Oldham, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 1067.
64) R.D. Stephens, Inorg. Synth. 19, 87(1979).
65) a) G.N. Schrauzer, Inorg. Synth. 11, 61(1968); b) T. Kemmerich, Dissertation, Universität München (1975).
66) F. Caviati und L. Naldini, Gazz. Chim. Ital. 95, 201(1965).

67) A.B. Brignole und F.A. Cotton, Inorg. Synth. 13, 88(1972).
68) A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, W. Clegg und G.M. Sheldrick, Angew. Chem. 95, 1030(1983).
69) L. Bustos, M.A. Khan und D.G. Tuck, Canad. J. Chem. 61, 1146(1983).
70) H. Chisholm und I.P. Rothwell, Progr. Inorg. Chem. 29,1 (1982).
71) a) F.A. Cotton, Chem. Soc. Rev. 4, 27(1975);
b) F.A. Cotton, Acc. Chem. Res. 11, 225(1978).
72) U. Reuter, Z. Anorg. Allg. Chem. 421, 143(1976).
73) a) "Trocknen im Labor",Broschüre aus der Reihe "Reagenzien" der Firma Merck; b) "Organikum", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1973).
74) R. Battaglia, R. Henning und H. Kisch, Z. Naturforsch. 36b, 396(1981).
75) A. Harriman und M.A. West,"Photogeneration of Hydrogen", Academic Press, New York (1982).
76) E. Borgarello und K. Kalyanasundaram, Helv. Chim. Acta 65, 243(1982).
77) J. Bücheler, N. Zeug und H. Kisch, Angew. Chem. 94, 792 (1982).
78) R. Henning, W. Schlamann und H. Kisch, Angew. Chem. 92, 664(1980).
79) B. Hubesch und B. Mahieu, Inorg. Chim. Acta 65, L65(1982).
80) M. Matsumura, Y. Saho und H. Tsubomura, J. Phys. Chem. 87, 3807(1983).
81) J. Kiwi und K. Kalyanasundaram, Structure and Bonding 49, 39(1982).
82) I. Okura, S. Aono, M. Yamada, T. Kita und S. Kusunoki, Inorg. Chim. Acta 76, L91(1983).
83) E. Borgarello, J. Desilvestro, M. Grätzel und E. Pelizzetti, Helv. Chim. Acta 66, 1827(1983).

84) T. Sakata und T. Kawai, Nouv. J. Chim. 5, 279(1981).
85) E. Borgarello, J. Kiwi, M. Grätzel, E. Pelizzetti und M. Visca, J. Am. Chem. Soc. 104, 2996(1982).
86) K. Hauffe, Chem.-Ztg. 107, 190(1983).
87) V.H. Houlding und M. Grätzel, J. Am.Chem. Soc. 105, 5695 (1983).
88) E. Yesodharan und M. Grätzel, Helv. Chim. Acta 66, 2145(1983).
89) J. Kiwi, E. Borgarello, E. Pelizzetti, M. Visca und M. Grätzel, Angew. Chem. 92, 663(1980).
90) M. Kirch, J.-M. Lehn und J.-P. Sauvage, Helv. Chim. Acta 62, 1344(1979).
91) A.W. Adamson, J. Namnath, V.J. Shastry und V. Slawson, J. Chem. Educ. 61, 221(1984).
92) a) H.P. Boehm, Angew. Chem. 78, 12(1966); b) H.P. Boehm, R. Flaig-Baumann, M. Herrmann und U. Kaluza, Z. Anorg. Allg. Chem. 352, 156(1967); c) ibid. 368, 73(1969).
93) a) H.G. Völz, G. Kämpf und H.G, Fitzky, Farbe und Lack 78, 1037(1972); b) H.G. Völz, G. Kämpf und A. Klaeren, ibid. 82, 805(1976).
94) a) K. Hauffe, H. Raveling und D. Rein, Naturwiss. 64,91 (1977); b) K. Hauffe, H. Raveling und D. Rein, Z. Phys. Chem. (NF) 104, 89(1977); c) K. Hauffe, D. Heinen und D. Rein, Chem.-Ztg. 105, 115(1981).
95) H. Gerischer, Fortschrittsberichte aus Naturwissenschaft und Medizin; Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte, 112. Versammlung, Mannheim 1982, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart (1983), Seite 111 ff.
96) A.D. Mikhnev, G.B. Rashkovskii und A.a. Simikova, Zh. Prikl. Khim. (Leningrad) 1983, 250.
97) Z. Roussin, Ann. Chim. Phys. 52, 285(1858).

98) a) O. Pawel, Chem. Ber. 12, 1949(1879); b) O. Pawel, Chem. Ber. 15, 2600(1882); c) O. Pawel , Chem. Ber. 12, 1407(1879).
99) J.M. van Bemmelen und E.A. Klobbie, J. prakt. Chem. 46, 502(1898), Fußnote 2.
100) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Band Fe(59)B, Verlag Chemie, Berlin (1932), Seiten 471, 885, 934 und 1019.
101) K. Sünkel, Dissertation, Universität München (1982).
102) a) D. Seyferth, R.S. Henderson und Li-Cheng Song, J. Organomet. Chem. 192, C1(1980); b) D. Seyferth, R.S. Henderson und M.K. Gallagher, J. Organomet. Chem. 193, C75(1980); c) D. Seyferth und R.S. Henderson, J. Organomet. Chem. 204, 333(1981).
103) D. Seyferth und M.K. Gallagher, J. Organomet. Chem. 218, C5(1981).
104) T.B. Rauchfuss und T.D. Weatherill, Inorg. Chem. 21, 827 (1982).
105) W. Beck, R. Grenz, F. Götzfried und E. Vilsmaier, Chem. Ber. 114, 3184(1981).
106) A. Jahn, Z. Anorg. Allg. Chem. 301, 301(1959).
107) E.O. Fischer, Inorg. Synth. 7, 136(1963).
108) P.D. Williams, M.D. Curtis, D.N. Duffy und W.M. Butler, Organometallics 2, 165(1983).
109) P. Braunstein, J.M. Jud, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini und E. Sappa, Angew. Chem. 94, 318(1982).
110) D.A. Lesch und T.B. Rauchfuss, J. Organomet. Chem. 199, C6(1980).
111) W. Beck in: W. Hieber, H. Beutner, Z. Anorg. Allg. Chem. 317, 63(1962).
112) B.F.G. Johnson, J. Lewis, I.G. Williams und J.M. Wilson, J. Chem. Soc. A 1967, 338.
113) C. Ting-Wah Chu und L.F. Dahl, Inorg. Chem. 16, 3245(1977).

114) N.G. Connelly und C. Gardner, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976, 1525.
115) M. Steimann, U.Nagel, R. Grenz und W. Beck, J. Organomet. Chem. 247, 171(1983).
116) J.H. Enemark und R.D. Feltham, Coord. Chem. Rev. 13, 339(1974).
117) L.F. Dahl, E.R. de Gil und R.D. Feltham, J. Am. Chem. Soc. 91, 149(1969).
118) J. Kopf und J. Schmidt, Z. Naturforsch. 30b, 149(1975).
119) F.A. Cotton und C.A. Murillo, Inorg. Chem. 14, 2467(1975).
120) J.W. Lauher und J.A. Ibers, Inorg. Chem. 14, 348(1975).
121) D. Seyferth, R.S. Henderson, J.P. Fackler jr. und A.M.Mazany, J. Organomet. Chem. 213, C21(1981).
122) W. Hieber und J. Gruber, Z. Anorg. Allg. Chem. 296, 91(1958).
123) N.S. Nametkin,V.D. Tyurin und M.A. Kukina, J. Organomet. Chem. 149, 355(1978).
124) M.G. Kanatzidis, M. Ryan, D. Coucouvanis, A. Simopoulos und A. Kostikas, Inorg. Chem. 22, 179(1983).
125) W.H. Armstrong, P.K. Mascharak und R.H. Holm, J. Am. Chem. Soc. 104, 4373(1982).
126) A.A. Pasynskii, I.L. Emerenko, Y. u. V. Rakitin, V.M. Novotortsev, O.G. Ellert, V.T. Kalinnikov, V.E. Shklover, Y. u. T. Struchkov, S.V. Lindeman, T.Kh. Kurbanov und G.Sh. Gasanov, J. Organomet. Chem. 248, 309(1983).
127) W.Danzer, Dissertation, Universität München (1976).
128) a) H. Brunner, W. Meier, J. Wachter, E. Guggolz, T. Zahn und M.L. Ziegler, Organometallics 1, 1107(1982);
b) H. Brunner, H. Kauermann, W. Meier und J. Wachter, J. Organomet. Chem. 263, 183(1984);
c) H. Brunner, H. Kauermann und J. Wachter, Angew. Chem. 95, 567(1983);

d) H. Brunner und J. Wachter, J. Organomet. Chem. 240, C41(1982);
e) H. Brunner, J. Wachter und H. Wintergerst, J. Organomet. Chem. 235, 77(1982).

129) a) M. Rakowski DuBois, J. Am. Chem. Soc. 105, 3710(1983);
b) M. Mc Kenna, L.L. Wright, D.J. Miller, L. Tanner, R.C. Haltiwanger und M. Rakowski DuBois, J. Am. Chem. Soc. 105, 5329(1983);
c) M. Rakowski DuBois, R.D. Adams und T.B. Rauchfuss, Chem. and Eng. News Sept. 1983, 30;
d) M. Rakowski DuBois, R.C. Haltiwanger, D.J. Miller und G. Glatzmaier, J. Am. Chem. Soc. 101, 5245(1979);
e) M. Rakowski DuBois, M.C. Van Derveer, D.L. DuBois, R.C. Haltiwanger und W.K. Miller, J. Am. Chem. Soc. 102, 7456(1980);
f) D.L. DuBois, W.K. Miller und M. Rakowski DuBois, J. Am. Chem. Soc. 103, 3429(1981).

130) W. Beck, W. Danzer und G. Thiel, Angew. Chem. 85, 625(1973).

131) P. Vergamini, H. Vahrenkamp und L.F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. 93, 6327(1971).

132) H. Brunner, H. Kauermann und J. Wachter, J. Organomet. Chem. 265, 189(1984).

133) W. Danzer, W.P. Fehlhammer, A.T. Liu, G. Thiel und W. Beck, Chem. Ber. 115, 1682(1982).

134) L. Gmelin, Handbuch der Chemie, Heidelberg 1848, Band 4, Seite 371.

135) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Band Fe(59)B, Verlag Chemie, Berlin (1932), Seiten 737, 903, 990.

136) L. Playfair, Lieb. Ann. 74, 317(1850).

137) K.A. Hofmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 12, 147(1896).

138) a) G. Scagliarini und P. Pratesi, Atti Linc. 8, 75(1928);
b) G. Scagliarini und P. Pratesi, Atti Linc. 13, 199(1931).

139) D. Mulvey und W.A. Waters, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975, 951.
140) M.D. Johnson und R.G. Wilkins, Inorg. Chem. 23, 231(1984).
141) J.H. Swinehart, Coord Chem. Rev. 2, 385(1967).
142) W. Moser, R.A. Chalmers und A.G. Fogg, J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 831(1965).
143) F. Bottomley, W.V.F. Brooks, D.E. Paéz, P.S. White und M. Mukaida, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983, 2465.
144) I.F. Virgili, Z. Anal. Chem. 45, 409(1906).
145) C.L. Rollinson, J.C. Bailar,Jr., Inorg. Synth. 2, 198 (1946).
146) C. Boedeker, Lieb. Ann. 117, 193(1861).
147) W. Manchot und J. Düsing, Chem. Ber. 63, 1228(1930).
148) P.J. Morando, E.B. Borghi, L.M. de Schteingart und M.A. Blesa, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1981, 435.
149) R.D. Tiwari, K.K. Pandey und U.C. Agarwala, Inorg. Chem. 21, 845(1982).
150) a) D.A. Armitage und J.C. Brand, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 1078; b) K.K. Pandey und U.C. Agarwala, Indian J. Chem. 20, 906(1981).
151) R.P. Cheney, M.G. Simic und M.Z. Hoffmann, J. Inorg. Chem. 16, 2187(1977).
152) M. Aresta, M. Rossi und A. Sacco, Inorg. Chim. Acta 3, 227(1969).
153) F. Caballero, M. Gómez und P. Royo, Transit. Met. Chem. 2, 130(1977).
154) a) W. Beck und K. Schloter, Z. Naturforsch 33b, 1214(1978); b) K. Schloter, Dissertation, Universität München (1979).

Abkürzungen

Abb.	Abbildung
abs.	absolut
as	Index: antisymmetrisch(IR)
b	breit(IR)
ber.	berechnet
Bz	Benzyl
cp	η^5-Cyclopentadienyl
2,5-DHF	2,5-Dihydrofuran
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppe	Diphenylphosphinoethan
Et	Ethyl
gef.	gefunden
h	Stunde
L	Ligand
m	mittelstark(IR)
M	Metall
Me	Methyl
MeOH	Methanol
mmol	Millimol
Ph	Phenyl
R	organischer Rest
s	Index: symmetrisch(IR)
Schmp.	Schmelzpunkt
sh	Schulter(IR)
sst	sehr stark(IR)
st	stark(IR)
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Synthese neuer Metallkomplexe mit schwefelhaltigen Liganden beschrieben.
Das Tetrathioquadratat-Dianion, $C_4S_4^{2-}$, kann als Bis(chelat)-Ligand fungieren. Mit $ClCu(PPh_3)_3$, $ClAg(PPh_3)_3$ und $ClAuPPh_3$ bilden sich die neutralen Komplexe $(Ph_3P)_nMC_4S_4M(PPh_3)_n$ (n=1,2) (1-3); außerdem lassen sich anionische und kationische zweikernige Komplexe von Pt(0) und Pt(II) darstellen: $[(Ph_3P)_2PtC_4S_4Pt(PPh_3)_2]^{2-(2+)}$.

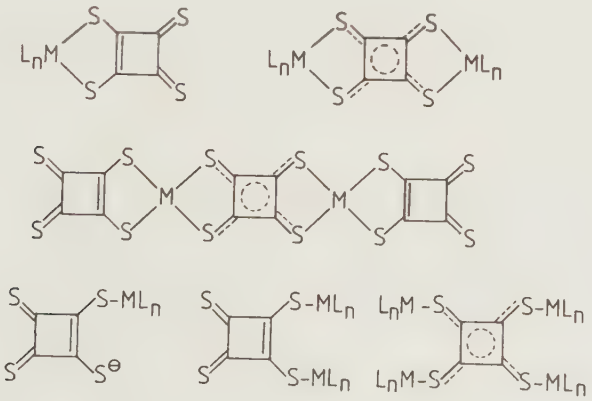
Mit $Mo_2(OAc)_4$ reagiert $K_2C_4S_4$ unter Substitution des Acetatliganden zum C_4S_4-verbrückten Komplex $[Mo_2(C_4S_4)_4](Ph_4As)_4$ (5).

Während $K_2C_4S_4$ in wäßriger Lösung mit Metall(II)-Salzen polymere Verbindungen vom Typ $(MC_4S_4)_x$ bildet, lassen sich durch Reaktion des wasserfreien Tetraphenylarsoniumsalzes $(Ph_4As)_2C_4S_4$ mit Metall(II)-Verbindungen in Methanol oligomere, zweikernige Chelatverbindungen vom Typ $[M_2(C_4S_4)_3](Ph_4As)_2$ (M=Ni,Fe,Co,Mn) gewinnen (8a-8d). Mit $ZnCl_2$ entsteht dagegen der Bis(chelat)-Komplex $[Zn(C_4S_4)_2](Ph_4As)_2$ (9).
Das Nickel-Oligomere 8a reagiert mit Pyridin zum Komplex $[Ni(C_4S_4)_2(py)_2](Ph_4As)_2 \cdot 2py$ (12), der röntgenographisch charakterisiert werden konnte. Tetrathioquadratat zeigt in 12 eine Cyclobutendionstruktur. Daneben bildet sich das schwerlösliche $[Ni_2(C_4S_4)_3(py)_4](Ph_4As)_2 \cdot 2py$ (11).
Polymeres $(CdC_4S_4)_x$ kann mit DMF zu einem Addukt $CdC_4S_4 \cdot 2DMF$ (13) umgesetzt werden.

Das Tetrathioquadratat-Dianion kann außer als Chelatbildner auch als zwei- und vierfacher einzähniger Ligand wirken. Durch Umsetzung mit den metallorganischen Lewis-Säuren $(OC)_5ReFBF_3$, $cp(CO)_3MoFBF_3$ und $cp(CO)_3WFBF_3$ sind neutrale Komplexe vom Typ $(L_nM)_2C_4S_4$ zugänglich (15,17,18). Auch vierfach metallierte Verbindungen $[(L_nM)_4C_4S_4](BF_4)_2$ (16,19) werden erhalten (L_nM= $(OC)_5Re$,$cp(CO)_3W$).

Neben den carbonylhaltigen Lewis-Säuren lassen sich auch Cobaloxime mit $C_4S_4^{2-}$ zu zwei- und vierfach metallierten Derivaten von Tetrathioquadratat umsetzen (22,23). Bei diesen Versuchen wurde u.a. ein Addukt aus Triphenylphosphinoxid, Diacetyldioxim und Wasser (24) isoliert, das röntgenographisch charakterisiert werden konnte. Es handelt sich dabei um eine polymere Struktur mit Wasserstoffbrücken zwischen Wasser, Triphenylphosphinoxid und Diacetyldioxim.

Für alle möglichen Koordinationsweisen des Tetrathioquadratats entsprechend



konnten somit in der vorliegenden Arbeit Beispiele gefunden werden.
Schließlich wurden Versuche zum Redoxverhalten des Tetrathioquadratats und Cycloadditionsversuche durchgeführt.

$K_2C_4S_4$ kann als Katalysator für die photokatalytische Wasserzersetzung verwendet werden. Mit milden Reduktionsmitteln wie 2,5-DHF, THF oder EDTA entstehen bis zu 305,9 ml H_2/h·mmol Katalysator. Auch Polysulfid kann als Katalysator eingesetzt werden. Die Ausbeuten liegen ähnlich hoch wie beim Tetrathioquadratat.
Der Einfluß verschiedener Reduktionsmittel auf die Wasserstoffproduktion wurde untersucht. Der Zusatz von "Photosensitizern" oder von TiO_2 wirkt hemmend auf die Wasserstoffentwicklung.

Das Rote Roussinsche Tetraphenylarsoniumsalz 25 setzt sich mit Elektrophilen wie H^+ oder CH_3^+ zur "freien Säure" bzw. zum Methylester des Roten Roussinschen Salzes um.
Aus $(Ph_4As)_2[FeS_2(NO)_4]$(25) und Chlorwasserstoff entsteht $(Ph_4As)[FeCl_2(NO)_2]$ (28), das sich in Lösung zu $(Ph_4As)[FeCl_3NO]$ (29) umsetzt. Letzteres konnte röntgenographisch charakterisiert werden.

Aus $cpMo(CO)_3H$ und Propylensulfid werden die Molybdän-Schwefel-Cluster $cp_4Mo_4S_4$ und $cp_3Mo_3S_4$ erhalten, die massenspektrometrisch untersucht wurden. Im Massenspektrometer werden zu-

nächst die Cyclopentadienylgruppen abgespalten; das Mo-S- Gerüst erweist sich als sehr stabil.

Durch Reaktion von $Cr(en)_3Cl_3$ mit wäßrigen Lösungen von Natriumsulfid und Nitroprussidnatrium läßt sich das tiefblaue Produkt der Nitroprussid-Sulfid-Reaktion $Na(Cren_3)[Fe(CN)_5NOS]$ (35) abfangen und analytisch und IR-spektroskopisch eindeutig charakterisieren.

Dank

Bei allen Kollegen des Arbeitskreises bedanke ich mich herzlich für die freundschaftliche Zusammenarbeit. Besonders möchte ich mich für die wertvollen Diskussionen bei den Herren Dr. U. Nagel und Dr. K. Raab bedanken. Für die Röntgenstrukturanalysen bin ich Herrn Dr. U. Nagel und Herrn M. Steimann zu Dank verpflichtet. Für die Anfertigung von IR-Spektren danke ich Frau Hanatschek und Frau Maurer, für die Massenspektren Frau Ewald und Herrn Seidl und für NMR-Messungen Frau Jontczak. Danken möchte ich weiterhin Frau Moser und Herrn Schönauer für die Durchführung der C,H,N,S-Elementaranalysen. Für ihre Mitarbeit im Rahmen ihres Fortgeschrittenen-Praktikums bedanke ich mich bei den Herren T. Metzler, S. Farokhfar und C. Naumann.

Lebenslauf

Name:	Reinhard Grenz
Geburtstag:	28. 9. 1956 in Dachau
Eltern:	Erwin Grenz
	Barbara Grenz, geb. Köhler
Ausbildung:	
1962 - 1966	Volksschule Dachau
1966 - 1975	Math.-nat. Gymnasium in Dachau
Nov. 1975	Beginn des Chemiestudiums
	an der Universität München
Mai 1978	Diplom-Vorprüfung
Mai 1980	Diplom-Hauptprüfung
März 1981	Abschluß der Diplomarbeit bei
	Prof. Dr. W. Beck
April 1981	Beginn der Doktorarbeit am
	Institut für Anorganische Chemie
	der Universität München bei
	Prof. Dr. W. Beck
seit Aug. 1981	Teilzeitbeschäftigte wissenschaftliche
	Hilfskraft am Institut für Anorganische
	Chemie der Universität München